

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

INIBIDORES ORGÂNICOS DE CORROSÃO - ESTUDOS COM COMPOSTOS  
NATURAIS OBTIDOS DE DIVERSAS ESPÉCIES DE MENTAS

FABIANA NOGUEIRA GROSSER

TESE DE DOUTORADO

Porto Alegre, julho de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FABIANA NOGUEIRA GROSSER

INIBIDORES ORGÂNICOS DE CORROSÃO - ESTUDOS COM COMPOSTOS  
NATURAIS OBTIDOS DE DIVERSAS ESPÉCIES DE MENTAS

Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves  
Orientador

Porto Alegre, julho de 2015

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre junho/2011 e julho/2015, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Reinaldo Simões Gonçalves. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

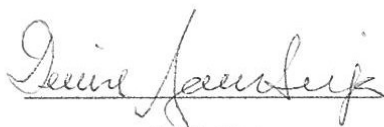
**Comissão Examinadora:**



Prof. Dr.  
Almir Spinelli



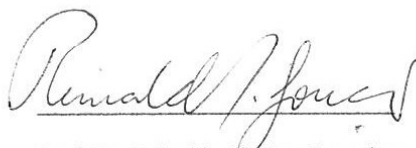
Profa. Dra.  
Kátia Regina Lemos Castagno



Profa. Dra.  
Denise Schermann Azambuja



Profa. Dra.  
Clarisse Maria Sartori Piatnicki



Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves  
Orientador

Fabiana Nogueira Grosser

## AGRADECIMENTOS

Ao meu querido orientador, Professor Doutor Reinaldo Simões Gonçalves, pelos ensinamentos e amizade ao longo de todos esses anos, desde a época da iniciação científica.

Aos membros da banca examinadora Professores Doutores Almir Spinelli, Kátia Regina Lemos Castagno, Clarisse Maria Sartori Piatnicki e Denise Schermann Azambuja pelas excelentes contribuições.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Eletroquímica pelo aprendizado diário, pelas conversas e por tornar os dias mais leves e agradáveis.

À Tainá Itáira Teixeira Barros, bolsista de iniciação científica que me ajudou no início deste trabalho.

Aos amigos pela torcida e pelos momentos de descontração. Vocês são demais.

Aos colegas servidores do Instituto de Química da UFRGS pela dedicação e excelente serviço prestado.

À direção do Instituto de Química por incentivar a qualificação dos servidores que atuam na unidade.

À minha família, em especial aos meus pais, irmã e namorado pelo amor e apoio incondicional. Por entenderem a ausência e, até mesmo, alguns momentos de mau humor. Por não deixarem eu desanimar e por sempre torcerem por mim. Amo vocês.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	viii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xiv
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	xv
<b>RESUMO</b> .....	xvi
<b>ABSTRACT</b> .....	xvii
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	4
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	
3.1 CORROSÃO.....	5
3.2 FORMAS DE CORROSÃO.....	6
3.3 COMPORTAMENTO DO ELETRODO DE AÇO CARBONO.....	9
3.4 PROCESSOS CORROSIVOS EM MEIO ETANÓLICO.....	12
3.5 INIBIDORES ORGÂNICOS NATURAIS .....	14
3.6 APRESENTAÇÃO DAS ESPÉCIES DE MENTAS E ALGUNS DE SEUS COMPONENTES.....	18
3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	23
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	
4.1 SOLUÇÕES DE TRABALHO.....	26
4.2 ELETRODOS UTILIZADOS .....	26
4.3 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS	
4.3.1 Potenciometria .....	27

4.3.2	Ensaio potenciodinâmicos.....	28
4.3.3	Cronoamperometria .....	28
4.3.4	Curvas de polarização.....	28
4.3.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) .....	29
4.4	ANÁLISES COMPLEMENTARES	
4.4.1	Perda de massa.....	29
4.4.2	Registro fotográfico .....	29

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1	RESULTADOS OBTIDOS NA PRESENÇA DE ACETATO DE LINALILA	
5.1.1	Estudos potenciométricos .....	30
5.1.2	Ensaio por varreduras potenciodinâmicas.....	31
5.1.3	Cronoamperometria .....	39
5.1.4	Curvas de polarização.....	41
5.1.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	44
5.1.6	Medidas de perda de massa.....	46
5.2	RESULTADOS OBTIDOS NA PRESENÇA DE MENTOL	
5.2.1	Estudos potenciométricos .....	51
5.2.2	Ensaio por varreduras potenciodinâmicas.....	51
5.2.3	Cronoamperometria .....	54
5.2.4	Curvas de polarização.....	55
5.2.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	56

5.2.6	Medidas de perda de massa.....	58
5.3	<b>RESULTADOS OBTIDOS NA PRESENÇA DE LIMONENO</b>	
5.3.1	Estudos potenciométricos .....	62
5.3.2	Ensaio por varreduras potenciodinâmicas.....	63
5.3.3	Cronoamperometria .....	66
5.3.4	Curvas de polarização.....	68
5.3.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	70
5.3.6	Medidas de perda de massa.....	73
5.4	<b>RESULTADOS OBTIDOS NA PRESENÇA DE PULEGONA</b>	
5.4.1	Estudos potenciométricos .....	76
5.4.2	Ensaio por varreduras potenciodinâmicas.....	77
5.4.3	Cronoamperometria .....	81
5.4.4	Curvas de polarização.....	82
5.4.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	83
5.4.6	Medidas de perda de massa.....	85
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>91</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Estrutura do Acetato de linalila 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-il acetato (A), do Mentol (1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexanol (B), do Limoneno 1-metil-4-isopropenilciclohex-1-eno (C) e da Pulegona (R)-5-metil-2-(1-metiletilidina) ciclohexanona (D). .....	2
<b>Figura 2</b> Formas de corrosão .....	8
<b>Figura 3</b> Mecanismo da corrosão do aço carbono em meio aquoso .....	9
<b>Figura 4</b> Representação esquemática do processo de corrosão atmosférica do aço carbono .....	10
<b>Figura 5</b> Proposta de mecanismo para corrosão por pite do aço carbono em etanol combustível .....	13
<b>Figura 6</b> Número de publicações científicas com o termo "green corrosion inhibitor" por ano .	15
<b>Figura 7</b> Representação esquemática do mentol adsorvido no cobre .....	21
<b>Figura 8</b> Obtenção de compostos derivados da pulegona a partir da <i>Mentha pulegium</i> .....	23
<b>Figura 9</b> Potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono em meio aquoso com $\text{KNO}_3$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (A) e em meio etanólico com cloreto de tetraetilamônio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (B), na ausência (a) e na presença de ACL $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (b) e $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (c) .....	30
<b>Figura 10</b> Voltametria potenciodinâmica em solução aquosa $\text{KNO}_3$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (A) e em meio etanólico contendo cloreto de tetraetilamônio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (B), ambos na ausência de inibidor	31
<b>Figura 11</b> Voltametria potenciodinâmica em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de ACL $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (b) e $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (c) .....	33
<b>Figura 12</b> Variação da densidade de corrente coletada em $0,0 \text{ V}$ , registradas sem e com inibidor $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em função do potencial inicial, em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B).....	35



<b>Figura 13</b> Variação da densidade de corrente coletada em 0,0 V, registrada sem e com inibidor 1,0 mmol L <sup>-1</sup> em função do tempo inicial, em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B) .....	36
<b>Figura 14</b> Variação da densidade de corrente coletada em 0,0 V, registrada em meio aquoso sem e com inibidor 1,0 mmol L <sup>-1</sup> , em função da velocidade de varredura .....	37
<b>Figura 15</b> Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por varredura potenciodinâmica através de quatro concentrações de ACL (1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mmol L <sup>-1</sup> ) em meio aquoso (A) e (0,5; 1,0; 5,0 e 50,0 mmol L <sup>-1</sup> ) em meio etanólico (B).....	38
<b>Figura 16</b> Curvas cronoamperométricas do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), registradas em 0,0 V (Ag/AgCl) durante 600 s na ausência (a) e presença de ACL 1,0 mmol L <sup>-1</sup> (b), 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (c) e 10,0 mmol L <sup>-1</sup> (d).....	40
<b>Figura 17</b> Curvas de Tafel do aço carbono em meio aquoso com KNO <sub>3</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> (A) e em meio etanólico com cloreto de tetraetilamônio 0,10 mol L <sup>-1</sup> (B), na ausência (a) e presença de ACL 1,0 mmol L <sup>-1</sup> (b) e 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (c).....	41
<b>Figura 18</b> Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de ACL 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (b), após 30 min de imersão .....	44
<b>Figura 19</b> Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso na ausência de inibidor após 30 min de imersão (a) e após sete dias de imersão (b) .....	45
<b>Figura 20</b> Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), após sete dias de imersão .....	46
<b>Figura 21</b> Eficiência de proteção η% (●) e variação da perda de massa (o) do ACL em relação à corrosão do aço carbono após 24 h de imersão em meio aquoso .....	47
<b>Figura 22</b> Eficiência de proteção η% (●) e variação da perda de massa (o) do ACL em relação à corrosão do aço carbono após sete dias de imersão em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B) à temperatura ambiente .....	48

<b>Figura 23</b> Fotografias dos corpos de prova, registradas após sete dias de imersão em meio aquoso, na ausência de inibidor (A) e na presença de ACL 5,0 mM (B), 10,0 mM (C) e 20,0 mM (D).....	49
<b>Figura 24</b> Fotografias dos corpos de prova, registradas após sete dias de imersão em meio etanólico, na ausência de inibidor (A) e na presença de ACL 20,0 mmol L <sup>-1</sup> (B).....	49
<b>Figura 25</b> Potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de mentol 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (b) e 10,0 mmol L <sup>-1</sup> (c).....	51
<b>Figura 26</b> Variação da densidade de corrente coletada em 0,0 V, registradas na ausência e presença de inibidor 1,0 mmol L <sup>-1</sup> em função do potencial inicial.....	52
<b>Figura 27</b> Voltametria potenciodinâmica em solução aquosa KNO <sub>3</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> (A) e em meio etanólico contendo cloreto de tetraetilamônio 0,10 mol L <sup>-1</sup> (B), na ausência (a) e presença de mentol 1,0 mmol L <sup>-1</sup> (b), 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (c) e 10,0 mmol L <sup>-1</sup> (d).....	52
<b>Figura 28</b> Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por varredura potenciodinâmica através das concentrações de mentol (1,0; 5,0 e 10,0 mmol L <sup>-1</sup> ) em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B).....	53
<b>Figura 29</b> Curvas cronoamperométricas do aço carbono em meio aquoso com KNO <sub>3</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> (A) e em meio etanólico com cloreto de tetraetilamônio 0,10 mol L <sup>-1</sup> (B), registradas em 0,0 V (Ag/AgCl) durante 600 s na ausência (a) e presença de 1,0 mmol L <sup>-1</sup> (b) e 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (c) ..	54
<b>Figura 30</b> Curvas de Tafel do aço carbono em meio aquoso com KNO <sub>3</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> (A) e em meio etanólico com 0,10 mol L <sup>-1</sup> cloreto de tetraetilamônio (B), na ausência (a) e presença de mentol 10,0 mmol L <sup>-1</sup> (b).....	55
<b>Figura 31</b> Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de mentol 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (b) e 10,0 mmol L <sup>-1</sup> (c), após 30 min de imersão .....	56

<b>Figura 32</b> Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de mentol 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (b), após sete dias de imersão .....	58
<b>Figura 33</b> Eficiência de proteção $\eta\%$ (●) e variação da perda de massa (o) do mentol em relação à corrosão do aço carbono após 24 h de imersão em meio aquoso à temperatura ambiente .....	59
<b>Figura 34</b> Eficiência de proteção $\eta\%$ (●) e variação da perda de massa (o) do mentol em relação à corrosão do aço carbono após sete dias de imersão em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B) à temperatura ambiente.....	60
<b>Figura 35</b> Fotografias dos corpos de prova, registradas após sete dias de imersão em meio aquoso, na ausência de inibidor (A) e na presença de mentol 5,0 mM (B), 10,0 mM (C) e 20,0 mM (D) .....	61
<b>Figura 36</b> Fotografias dos corpos de prova, registradas após sete dias de imersão em meio etanólico, na ausência de inibidor (A) e na presença de mentol 5,0 mM (B).....	61
<b>Figura 37</b> Potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e na presença de limoneno 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (b) e 10,0 mmol L <sup>-1</sup> (c). .....	62
<b>Figura 38</b> Variação da densidade de corrente coletada em 0,0 V, registradas sem e com inibidor 1,0 mmol L <sup>-1</sup> em função do potencial inicial, em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B).....	63
<b>Figura 39</b> Variação da densidade de corrente coletada em 0,0 V, registrada sem e com inibidor 1,0 mmol L <sup>-1</sup> em função do tempo inicial, em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B) .....	64
<b>Figura 40</b> Voltametria potenciodinâmica em solução aquosa KNO <sub>3</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> (A) e em meio etanólico contendo cloreto de tetraetilamônio 0,10 mol L <sup>-1</sup> (B), na ausência (a) e presença de limoneno 1,0 mmol L <sup>-1</sup> (b), 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (c) e 10,0 mmol L <sup>-1</sup> (d) .....	65
<b>Figura 41</b> Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por varredura potenciodinâmica através de três concentrações de limoneno (1,0; 10,0 e 20,0 mmol L <sup>-1</sup> ) em meio aquoso (A) e cinco concentrações (1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 50,0 mmol L <sup>-1</sup> ) em meio etanólico (B).....	66

<b>Figura 42</b> Curvas cronoamperométricas do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), registradas em 0,00 V (Ag/AgCl) durante 600 s na ausência (a) e presença de limoneno 10,0 mmol L <sup>-1</sup> (b).....	67
<b>Figura 43</b> Curvas de Tafel do aço carbono em meio aquoso com KNO <sub>3</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> (A) e em meio etanólico com cloreto de tetraetilamônio 0,10 mol L <sup>-1</sup> (B).....	68
<b>Figura 44</b> Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de limoneno 10,0 mmol L <sup>-1</sup> (b), após sete dias de imersão .....	72
<b>Figura 45</b> Eficiência de proteção η% (●) e variação da perda de massa (o) do limoneno em relação à corrosão do aço carbono após 24 h de imersão em meio aquoso à temperatura ambiente .....	73
<b>Figura 46</b> Eficiência de proteção η% (●) e variação da perda de massa (o) do limoneno em relação à corrosão do aço carbono após sete dias de imersão em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B) à temperatura ambiente .....	74
<b>Figura 47</b> Fotografias dos corpos de prova, registradas após sete dias de imersão em meio aquoso, na ausência de inibidor (A) e na presença de limoneno 5,0 mM (B) e 10,0 mM (C) .....	75
<b>Figura 48</b> Potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e na presença de pulegona 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (b) e 10,0 mmol L <sup>-1</sup> (c) .....	76
<b>Figura 49</b> Variação da densidade de corrente coletada em 0,0 V, registradas sem e com inibidor 1,0 mmol L <sup>-1</sup> em função do potencial inicial, em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B).....	77
<b>Figura 50</b> Variação da densidade de corrente coletada em 0,0 V, registrada sem e com inibidor 1,0 mmol L <sup>-1</sup> em função do tempo inicial, em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B). .....	78
<b>Figura 51</b> Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por varredura potenciodinâmica através de quatro concentrações de pulegona (1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mmol L <sup>-1</sup> ) em meio aquoso (A) e cinco concentrações (1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 50,0 mmol L <sup>-1</sup> ) em meio etanólico (B) .....	80

<b>Figura 52</b> Curvas cronoamperométricas do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), registradas em 0,0 V (Ag/AgCl) durante 600 s na ausência (a) e presença de pulegona 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (b) e 10,0 mmol L <sup>-1</sup> (c).....	81
<b>Figura 53</b> Curvas de Tafel do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de pulegona 10,0 mmol L <sup>-1</sup> (b) .....	82
<b>Figura 54</b> Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de pulegona 1,0 mmol L <sup>-1</sup> (b), 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (c), 10,0 mmol L <sup>-1</sup> (d) e 20,0 mmol L <sup>-1</sup> (e), após 30 min de imersão.....	83
<b>Figura 55</b> Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de pulegona 5,0 mmol L <sup>-1</sup> (b), após sete dias de imersão .....	85
<b>Figura 56</b> Eficiência de proteção η% (●) e variação da perda de massa (o) da pulegona em relação à corrosão do aço carbono após 24 h de imersão em meio aquoso à temperatura ambiente .....	86
<b>Figura 57</b> Eficiência de proteção η% (●) e variação da perda de massa (o) da pulegona em relação à corrosão do aço carbono após sete dias de imersão em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B) à temperatura ambiente .....	87
<b>Figura 58</b> Fotografias dos corpos de prova, registradas após sete dias de imersão em meio aquoso, na ausência de inibidor (A) e na presença de pulegona 5,0 mM (B), 10,0 mM (C) e 20,0 mM (D) .....	88

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I</b> Composição química dos extratos de mentas (% m/m).....	19
<b>Tabela II</b> Composição química do eletrodo de aço carbono .....	27
<b>Tabela III</b> Parâmetros de Tafel retirados das curvas de polarização na ausência e presença de duas concentrações de acetato de linalila, em meio aquoso e etanólico .....	43
<b>Tabela IV</b> Parâmetros de Tafel retirados das curvas de polarização na ausência e presença de três concentrações de limoneno, em meio aquoso e etanólico .....	69
<b>Tabela V</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos diagramas de EIE do aço carbono na ausência e presença de limoneno após 30 min de imersão, em meio aquoso e etanólico .....	71
<b>Tabela VI</b> Parâmetros retirados da voltametria potenciodinâmica na ausência e presença de diferentes concentrações de pulegona, em meio aquoso e etanólico .....	79
<b>Tabela VII</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos diagramas de EIE do aço carbono na ausência e presença de pulegona após 30 min de imersão, em meio aquoso e etanólico .....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACL	Acetato de linalila
AES	Espectroscopia eletrônica de Auger
Ag/AgCl	Eletrodo de referência prata/cloreto de prata saturado com KCl
ASTM	American Society for Testing and Materials
$C_t$	Capacitância total
$E_{ads}$	Potencial de adsorção
$E_{corr}$	Potencial de corrosão
E.I.	Eficiência de inibição
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
IEA	Agência Internacional de Energia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
$j$	Densidade de corrente
$j_{corr}$	Densidade de corrente de corrosão
K	Constante de equilíbrio de adsorção
PCA	Potencial de circuito aberto
PIB	Produto interno bruto
Q	Carga de oxidação
$R_p$	Resistência à polarização
$t_{ads}$	Tempo de adsorção
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

## RESUMO

O comportamento eletroquímico do aço carbono em soluções aquosas contendo  $\text{KNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e soluções etanólicas contendo cloreto de tetraetilamônio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  foi estudado na ausência e na presença de diferentes concentrações ( $0,50 \text{ mM}$  a  $50,0 \text{ mM}$ ) de acetato de linalila, mentol, limoneno e pulegona. Técnicas eletroquímicas como a potenciometria, varredura potenciodinâmica, cronoamperometria, curvas de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica foram utilizadas a fim de compreender a interação entre os compostos orgânicos e a superfície do eletrodo. Medidas de perda de massa também foram realizadas, bem como a comprovação visual dos resultados mediante registros fotográficos. O acetato de linalila adsorve na superfície do aço carbono mesmo na presença de grande quantidade de água ou etanol. A energia livre de adsorção de Gibbs para este processo é de  $-26,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  em soluções aquosas e  $-26,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  em soluções etanólicas. Para o mentol, a energia livre de adsorção de Gibbs calculada foi de  $-26,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  em soluções aquosas e  $-24,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  em soluções etanólicas. Para o limoneno, esses valores foram  $-24,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  em meio aquoso e  $-26,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  em meio etanólico, e para a pulegona os valores foram de  $-25,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-24,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , em meio aquoso e etanólico, respectivamente. Foi detectado que as espécies adsorvidas na superfície do metal diminuíram os valores das densidades de corrente anódicas, bem como a perda de massa do metal. Esses efeitos permitem-nos classificar esses compostos orgânicos como inibidores naturais de corrosão para o aço carbono em soluções aquosas e etanólicas.

**Palavras-chave:** Inibidores de corrosão, aço-carbono, adsorção, compostos naturais.



## ABSTRACT

The electrochemical behavior of low carbon steel in aqueous solutions containing  $\text{KNO}_3$   $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  and ethanolic solutions containing tetraethylammonium chloride  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  was studied in the absence and presence of different concentrations (0.50 mM to 50.0 mM) of linalyl acetate, menthol, limonene and pulegone. Electrochemical techniques such as potentiometry, cyclic voltammetry, chronoamperometry, Tafel curves and electrochemical impedance spectroscopy were used to understand the interaction between the organic compound and the electrode surface. Weight loss measurements were also performed, as well as visual confirmation of the results by photographic records. Linalyl acetate adsorbed on low carbon steel surface even in the presence of a large amount of water or ethanol. The Gibbs free energy of adsorption for this process was  $-26.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  in aqueous solutions and  $-26.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  for ethanol solutions. For menthol, the Gibbs free energy of adsorption was calculated  $-26.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  in aqueous solutions and  $-24.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  for ethanol solutions. For limonene, these values were  $-24.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  in aqueous medium and  $-26.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  in ethanolic medium, and for pulegone the values were  $-25.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $-24.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  in aqueous and ethanolic medium, respectively. It was detected that the species adsorbed on the metal surface decreased the amounts of anodic current densities and the metal mass loss. These effects allow us to classify the organic compounds investigated as natural corrosion inhibitors for low carbon steel in aqueous and ethanolic solutions.

**Keywords:** Corrosion inhibitors, low-carbon steel, adsorption, natural compounds.

# 1. INTRODUÇÃO

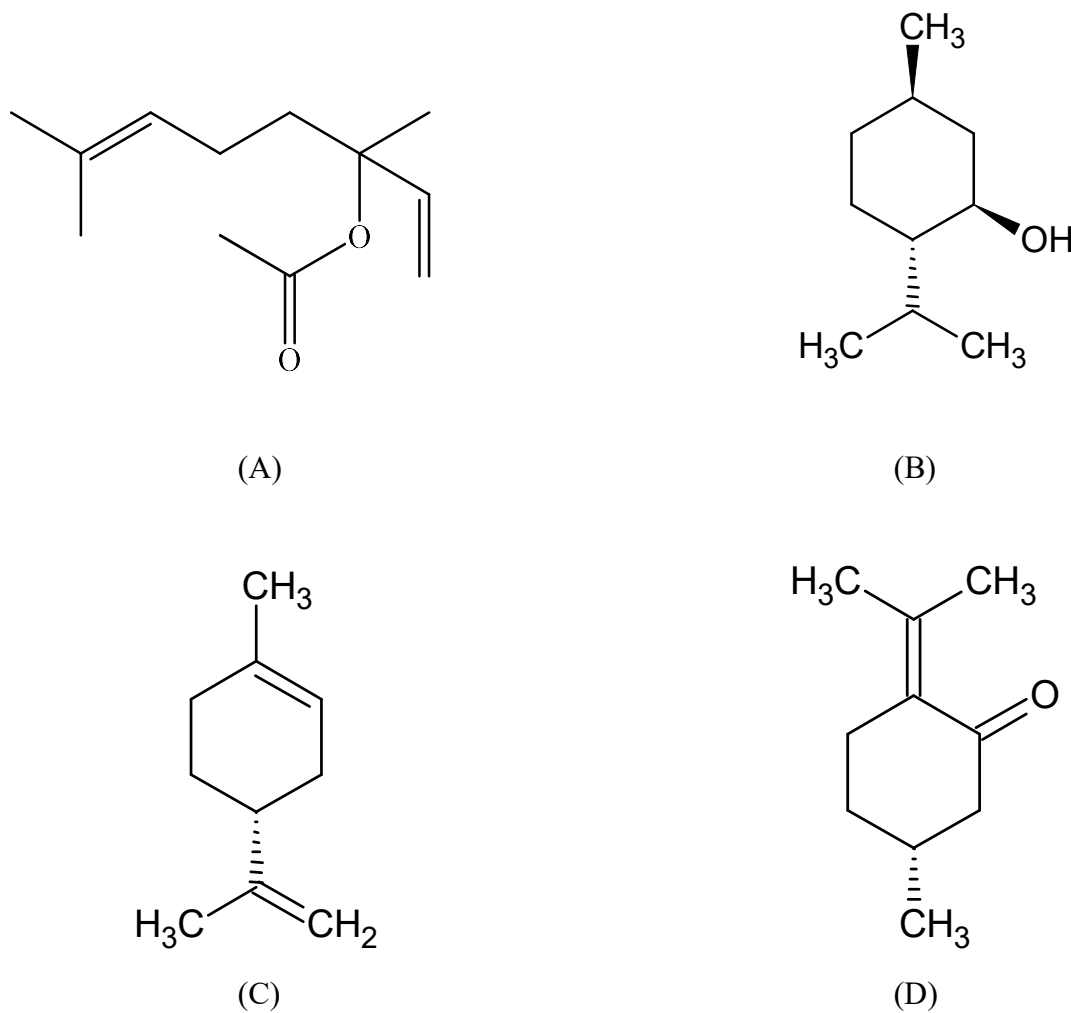
A habilidade de um composto orgânico interagir com a superfície do metal está associada com a adsorção química <sup>[1-5]</sup>. A eficiência dessa interação está relacionada à presença de grupos polares contendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio na sua estrutura, bem como à presença de heterocíclico e  $\pi$ -elétrons <sup>[6]</sup>. Tais compostos podem adsorver na estrutura do metal e bloquear os sítios ativos, reduzindo, então, as reações eletroquímicas envolvendo os processos de transferência de carga.

O uso de produtos naturais na indústria química tem se tornado extremamente importante devido ao fato desses produtos serem vistos como uma fonte inesgotável de compostos naturalmente biodegradáveis e que podem ser extraídos através de processos simples e de baixo custo <sup>[7-10]</sup>. É bem conhecido que extratos naturais podem ser uma excelente fonte de compostos ambientalmente corretos e ecologicamente aceitáveis <sup>[11-13]</sup>. Estudos envolvendo compostos naturais de origem vegetal descrevem boas interações com superfícies metálicas <sup>[14-24]</sup>.

O presente trabalho evidencia a capacidade do acetato de linalila (ACL), do mentol, do limoneno e da pulegona interagirem com o aço carbono em meio aquoso e em meio etanólico. A superfície metálica e os meios estudados foram escolhidos com fins práticos, a fim de aplicar os resultados obtidos diretamente nos meios mais comuns utilizados na indústria <sup>[25]</sup>. Em meios aquosos são muito empregados, como eletrólito suporte, sais que, além da alta solubilidade e alto grau de ionização, não apresentem hidrólise significativa e nem formem complexos com os íons em solução. Podem ser citados, em meio aquoso, os percloratos, nitratos e sulfatos de sódio e de potássio.

O acetato de linalila foi escolhido porque é um produto natural não tóxico e encontrado em muitas flores e plantas como, por exemplo, a *Mentha x gentilis L.* O mentol, assim como o acetato de linalila, também é um composto orgânico que pode ser obtido a partir da biomassa, como no caso da *Mentha x piperita*. O limoneno faz parte da composição de mais de 300 vegetais <sup>[26]</sup> e é encontrado em frutas cítricas, principalmente nas cascas de limões e laranjas, bem como em várias espécies de mentas, como no caso da *Mentha crispa L.* Por fim, a pulegona é um composto orgânico natural obtido a partir de óleos essenciais de uma variedade de plantas, como por exemplo, a *Mentha spicata L.*

As estruturas químicas dos quatro compostos estudados nesta tese são apresentadas na Figura 1. Cabe salientar que o acetato de linalila (Figura 1A) apresenta uma maior densidade eletrônica disponível para o processo da adsorção, comparado aos demais.



**Figura 1:** Estrutura do Acetato de linalila 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-il acetato (A), do Mentol (1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexanol (B), do Limoneno 1-metil-4-isopropenilciclohex-1-eno (C) e da Pulegona (R)-5-metil-2-(1-metiletilidina) ciclohexanona (D).

A capacidade de adsorção do ACL, do mentol, do limoneno e da pulegona na superfície do aço carbono foi confirmada por meio de estudos potenciométricos, varredura potenciodinâmica, cronoamperometria, curvas de polarização e espectroscopia de impedância

eletroquímica (EIE). Medidas de perda de massa, acompanhadas de registro fotográfico, também foram executadas a fim de confirmar a habilidade de inibição dos processos de corrosão pelos compostos.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar os principais compostos majoritários encontrados em diferentes espécies de mentas quanto às suas capacidades de inibição dos processos de corrosão do aço carbono em meio aquoso contendo nitrato de potássio e em meio etanólico contendo cloreto de tetraetilamônio, utilizando diversas técnicas eletroquímicas. Um dos aspectos motivadores da escolha dessa temática refere-se à origem da fonte do material visto tratar-se de um composto oriundo da biomassa e, portanto, renovável. Outro aspecto relevante refere-se ao fato de tratar-se de um inibidor totalmente inócuo quanto aos riscos de acidentes pessoais por contaminação pela manipulação como quanto aos acidentes ambientais.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CORROSÃO

Em um aspecto bastante difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Esse desgaste causado pela interação físico-química entre o material e seu meio operacional representa alterações indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso <sup>[27]</sup>.

De acordo com a definição da IUPAC, a corrosão é uma reação interfacial irreversível de um material (metal, cerâmica, polímeros) com o seu meio que resulta no consumo ou na dissolução do material. Essa definição bastante ampla considera o fato que a corrosão não é apenas encontrada em metais, mas também em outros materiais utilizados para fins de engenharia <sup>[28]</sup>.

Outra definição encontrada é dada por Bockris e Khan <sup>[29]</sup>. Os autores relacionam corrosão à deterioração e quebra de um material, o qual ocorre como resultado de seu contato com o ambiente contendo espécies iônicas condutoras.

Definições do termo à parte, o que se observa é que a corrosão tem gerado um grande interesse público em âmbito mundial. A importância de estudar os fenômenos da corrosão reside no fato de que os problemas econômicos associados a ela são frequentes, principalmente quanto ao desgaste progressivo ou ruptura repentina de peças metálicas que ocorrem nas mais diversas atividades <sup>[30]</sup>.

Com o avanço tecnológico mundialmente alcançado, os custos da corrosão evidentemente se elevam, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado já na fase de projeto de grandes instalações industriais para evitar ou minimizar futuros processos corrosivos. Segundo um estudo realizado nos Estados Unidos no período de 1999 a 2001, estima-se que o custo total da corrosão seja de US\$ 276 bilhões anuais, o que corresponde a 3,1% do

PIB americano (referente ao ano de 1998), enquanto que os custos associados à prevenção da corrosão são de US\$ 121 bilhões anuais, cerca de 1,38% do PIB <sup>[31]</sup>.

No Brasil, o custo estimado das perdas relativas aos desgastes provocados pela corrosão é de 3,5% do PIB <sup>[32]</sup>. Considerando que o valor do PIB para o ano de 2014 foi de R\$ 5,52 trilhões, os gastos provocados pela corrosão atingem valores da ordem de R\$ 190 bilhões.

Levando-se em consideração os dados citados anteriormente, é de extrema importância a necessidade de estudar diferentes maneiras de combate à corrosão e colocá-las em prática. De acordo com Koch et al. <sup>[33]</sup>, uma economia de 25 a 30% do custo total poderia ser realizada, caso medidas economicamente viáveis de prevenção da corrosão fossem adotadas.

### 3.2 FORMAS DE CORROSÃO

Segundo Gentil <sup>[27]</sup>, a corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. As formas (ou tipos) de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. A caracterização segundo a morfologia auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. A seguir, são apresentadas características fundamentais das diferentes formas de corrosão:

- **Uniforme:** a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura. É chamada, por alguns, de corrosão generalizada, porém essa terminologia não deve ser utilizada só para corrosão uniforme, pois pode-se ter, por exemplo, corrosão por pite ou alveolar também generalizada, isto é, em toda a extensão da superfície corroída.
- **Por placas:** a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações.

- **Alveolar:** a corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.
- **Puntiforme ou por pite:** a corrosão acontece em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro.
- **Intergranular:** a corrosão ocorre entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos.
- **Transgranular:** a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico e, assim como a intergranular, poderá sofrer fraturas à menor sollicitação mecânica, tendo-se também corrosão sob tensão fraturante.
- **Esfoliação:** a corrosão dá-se de forma paralela à superfície metálica. Ocorre em chapas ou componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados, criando condições para que inclusões ou segregações, presentes no material, sejam transformadas, devido ao trabalho mecânico, em plaquetas alongadas.
- **Empolamento pelo hidrogênio:** o hidrogênio atômico penetra no material metálico e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente. Em regiões com descontinuidade, como inclusões e vazios, ele se transforma em hidrogênio molecular,  $H_2$ , exercendo pressão e originando a formação de bolhas.

A Figura 2 apresenta algumas imagens dessas diferentes formas de corrosão mencionadas anteriormente.

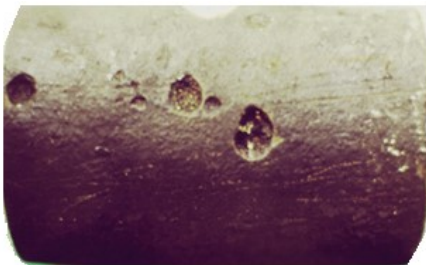




Corrosão uniforme



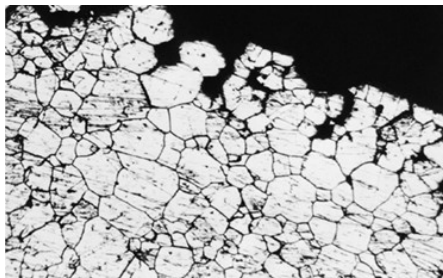
Corrosão em placas



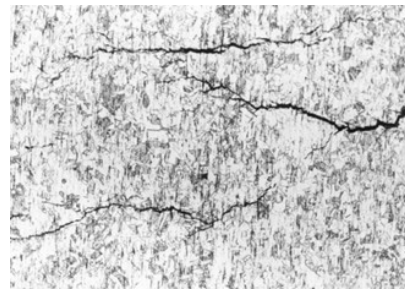
Corrosão alveolar



Corrosão por pite



Corrosão intergranular



Corrosão transgranular



Corrosão por esfoliação



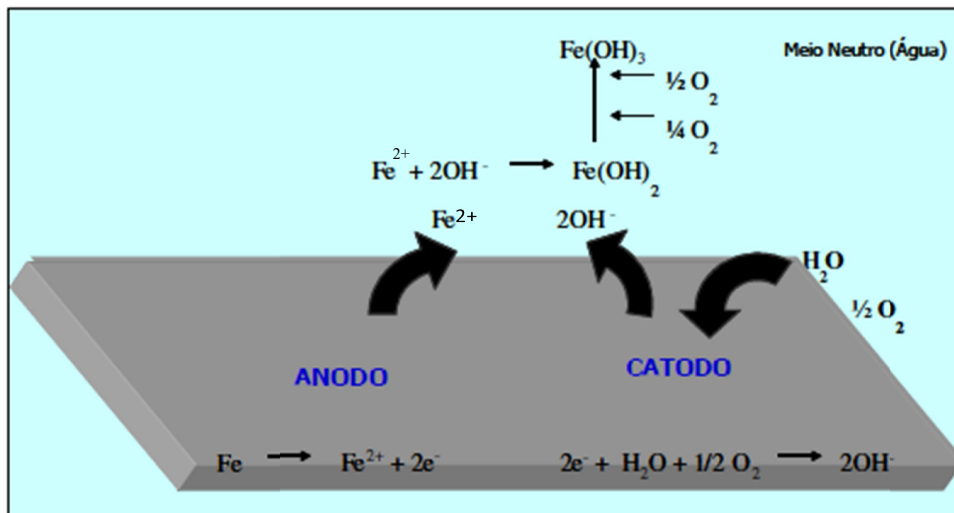
Corrosão por empolamento

**Figura 2:** Formas de corrosão [27].

### 3.3 COMPORTAMENTO DO ELETRODO DE AÇO CARBONO

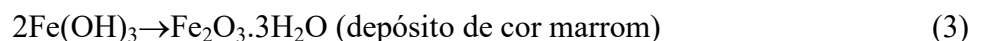
O aço é considerado o principal material de construção da indústria. Há uma grande necessidade de proteger esse metal de dissolução, através da utilização de inibidores de corrosão. Os aços carbono comuns contêm mais de 97% de Fe, até 2% de C e outros elementos remanescentes do processo de fabricação [34].

A corrosão do aço carbono, quando em contato com meio aquoso, é um fenômeno eletroquímico, no qual a não uniformidade da superfície do material dá origem ao aparecimento de uma grande quantidade de pequenos pontos, com diferentes potenciais eletroquímicos. A Figura 3 apresenta um exemplo de mecanismo da corrosão do eletrodo de aço carbono em meio aquoso [35].

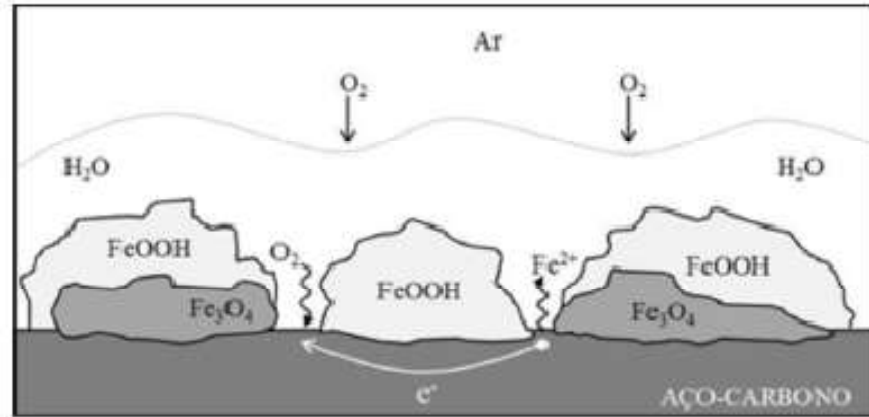


**Figura 3:** Mecanismo da corrosão do aço carbono em meio aquoso [35].

Outra consequência das reações eletroquímicas, além da corrosão do metal, é a formação indesejada dos depósitos de produtos de corrosão, o qual é descrito sucintamente pelas seguintes equações:



A Figura 4 ilustra esquematicamente o processo de corrosão atmosférica do aço carbono e a formação da ferrugem [36].



**Figura 4:** Representação esquemática do processo de corrosão atmosférica do aço carbono [36].

Neste contexto, deduz-se que a superfície dos eletrodos de aços carbono necessita ser sempre protegida da atmosfera e, caso isto não seja possível, deve-se procurar um procedimento alternativo que dificulte o progresso da reação anódica ou catódica, porque desta maneira diminuirá a velocidade da reação de corrosão.

Os problemas de corrosão surgem como um resultado da interação da solução aquosa com o aço carbono, especialmente durante o processo de decapagem, no qual a liga é colocada em contato com ácidos concentrados. Este processo pode levar a uma grande perda econômica devido à corrosão da liga [37].

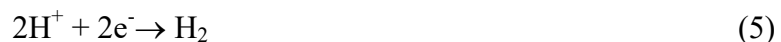
Os processos eletroquímicos envolvendo o aço carbono, em soluções ácidas, podem ser representados pela reação anódica de dissolução [38]:



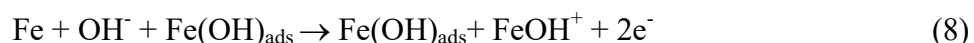
acompanhada pela reação catódica correspondente:



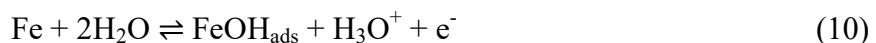
Conforme Fontana e Greene <sup>[39]</sup>, a velocidade de uma reação eletroquímica é limitada por diversos fatores químicos ou físicos e pode ser polarizada ou retardada por estes. As reações envolvidas no processo são:



Um mecanismo foi proposto por Heusler <sup>[40]</sup> para explicar a resposta transitória de um ânodo de ferro em meio ácido observada sob condições galvanostáticas e, posteriormente, confirmada por ele mesmo através de medidas potenciostáticas. A primeira etapa consiste na adsorção seguida da descarga de hidroxilas na superfície do ânodo para formar o catalisador:



Bockris, Drazic e Despic <sup>[41]</sup> estudaram a cinética envolvida na reação de deposição e dissolução do eletrodo de ferro em diferentes meios, com base em dados obtidos a partir de medidas de transientes galvanostáticos. Os autores consideraram o fato da velocidade de deposição e dissolução do ferro em soluções ácidas ser uma função do pH. Mecanismos contendo a presença de espécies hidroxiladas foram propostos.



Foi comprovado, por ensaios potenciostáticos e galvanostáticos, que impurezas presentes no ferro não alteram de forma significativa o mecanismo e a cinética das reações no eletrodo. Os autores destacam, no entanto, que no ferro puro a velocidade de desprendimento do hidrogênio é bem menor <sup>[42]</sup>.

### 3.4 PROCESSOS CORROSIVOS EM MEIO ETANÓLICO

A importância dos combustíveis minerais na matriz energética brasileira é evidente quando se analisam os dados relativos aos volumes de produção e aos valores movimentados na comercialização desses produtos <sup>[43]</sup>. Entretanto, o elevado custo do petróleo aliado às questões ambientais e de sustentabilidade energética levaram à utilização do etanol como combustível nos motores à combustão interna sendo uma alternativa à gasolina <sup>[44]</sup>.

Neste contexto, o Brasil utiliza, desde a década de 70, o etanol proveniente da cana-de-açúcar como combustível de veículos leves. O uso do etanol traz como vantagens o fato de ser renovável e limpo. Segundo dados da IEA (Agência Internacional de Energia), a utilização de etanol produzido através da cana-de-açúcar reduz em média 89% a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa se comparado à gasolina.

O Brasil foi o primeiro país a utilizar etanol como combustível automotor e, portanto, teve que encarar desafios na seleção de materiais resistentes à corrosão em meio alcoólico. Os problemas relacionados à corrosão passaram a ser responsáveis pelo mau funcionamento de carburadores, bombas de combustível, entupimento de dutos, corrosão de tanques e sistemas de exaustão de gases. No ano de 1983, mais de 300 componentes dos carros a álcool já eram diferentes daqueles que desempenhavam a mesma função nos carros movidos a gasolina <sup>[45]</sup>.

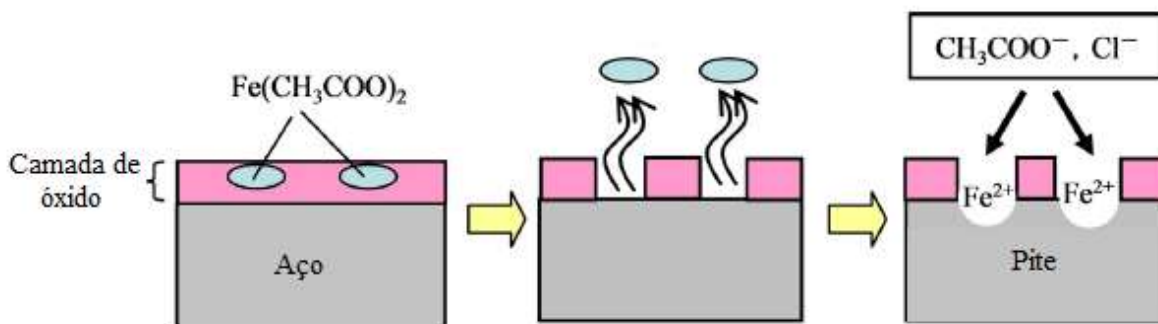
Depois das decisões do Protocolo de Kyoto em 1997 e dos recentes relatórios do “Intergovernmental Panel of Climate Change” em 2007, reforçaram-se, em todo o mundo, as discussões sobre o crescente efeito estufa e a grande necessidade de rápida redução de CO<sub>2</sub>. Governos de muitos países não somente estipularam valores-limite para a diminuição de emissões de gases das energias fósseis, mas também conduziram a substituição por energias renováveis a um tema principal. Não somente os países industrializados querem e devem diminuir a sua dependência do petróleo, mas especialmente os países emergentes e em desenvolvimento tentam aproveitar as suas condições naturais na produção própria de energias renováveis à base de matérias-primas vegetais <sup>[46]</sup>.

Verificou-se que a qualidade do etanol é um aspecto de suma importância no seu efeito corrosivo, já que ele puro não ocasiona corrosão <sup>[47]</sup>. Em geral, a corrosão ocasionada pelo álcool

combustível está associada a algumas impurezas presentes (íons cloreto, sulfato, acetatos e água) e ao uso de determinados aditivos [48].

Lou e Singh [49] investigaram o papel da água, do ácido acético, dos íons cloreto e dos níveis de oxigênio na corrosão do aço carbono em meio etanólico. Os resultados mostraram que a presença de água influencia fortemente tanto a estabilidade do filme de óxido na superfície do eletrodo quanto a interface eletroquímica em ambientes etanólico. O aumento da concentração de água induziu a formação de pite e a perda de massa do metal. A presença de íons cloreto dissolvidos bem como o aumento da acidez do meio deram início ao processo de pite e seu crescimento. Os autores concluem que condições alcalinas inibem tanto a corrosão localizada quanto a uniforme.

Samusawa e Shiotani [50] estudaram a influência de impurezas como ácidos orgânicos, íons cloreto e água no comportamento do aço carbono em etanol combustível através de testes de imersão. A corrosão por pite provocada por esses compostos foi detectada por medidas de XPS, AES e experimentos eletroquímicos. Os resultados indicaram que os sítios onde o acetato de Fe (II) estava presente tornaram-se preferencialmente sítios anódicos, e o cloreto promoveu a dissolução anódica nos sítios mencionados. O mecanismo de corrosão por pite do aço carbono em etanol combustível é apresentado na Figura 5.



**Figura 5:** Mecanismo para corrosão por pite do aço carbono em etanol combustível [50].

Uma das maiores dificuldades no estudo do comportamento eletroquímico de ligas e metais em etanol (e de uma maneira geral, em solventes não-aquosos) é a elevada resistividade

da solução <sup>[51,52]</sup>. A maioria dos sistemas requer a adição de eletrólito suporte para aumentar a condutividade do meio <sup>[53,54]</sup>.

### 3.5 INIBIDORES ORGÂNICOS NATURAIS

Inibidores de corrosão são substâncias que quando adicionadas em pequenas concentrações aos meios corrosivos atuam diminuindo ou prevenindo a reação entre o metal e seu meio. Funcionam por adsorção dos íons ou moléculas na superfície metálica, reduzindo a taxa de corrosão através <sup>[55]</sup>:

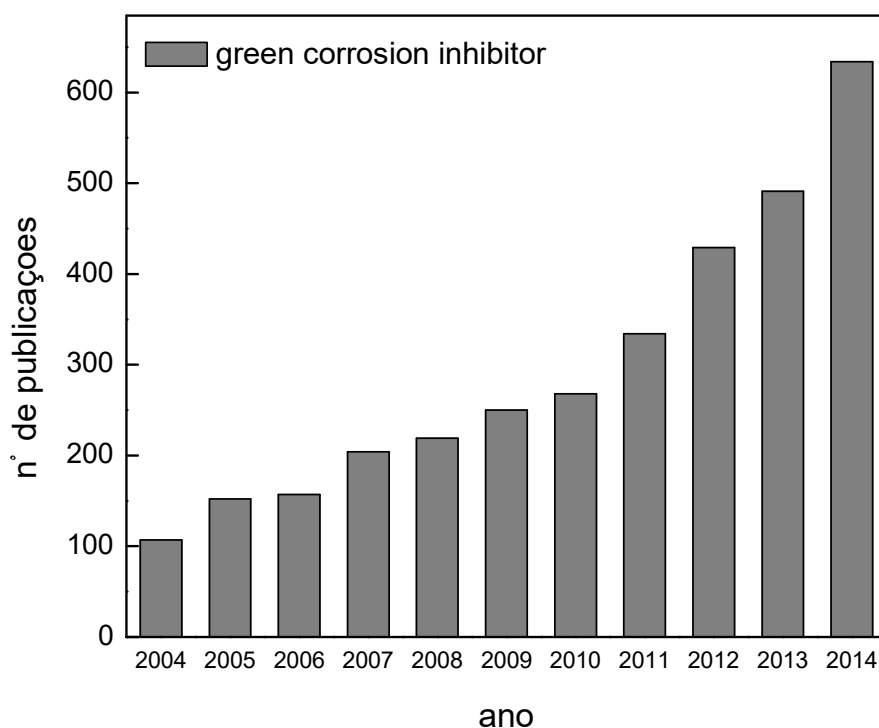
- da diminuição da reação anódica;
- da diminuição da taxa de difusão dos reagentes para a superfície do metal;
- da diminuição da resistência elétrica da superfície metálica.

Os inibidores são fáceis de serem inseridos no sistema e oferecem a vantagem da aplicação *in-situ* sem causar qualquer alteração significativa no processo. Os inibidores de adsorção representam a maior classe de substâncias inibidoras. Geralmente, são compostos orgânicos que se adsorvem na superfície do metal e suprimem sua dissolução e as reações de redução. Na maioria dos casos, afetam ambos os processos anódico e catódico, embora muitas vezes o efeito seja desigual <sup>[39]</sup>.

Ainda que diversos compostos sintéticos, como nitratos, cromatos, derivados de imidazol e derivados de tioureia, apresentem uma boa atividade anticorrosiva, a maioria deles é bastante tóxica tanto aos seres vivos quanto ao meio ambiente <sup>[56-59]</sup>. A segurança e os problemas ambientais causados pelos inibidores de corrosão utilizados nas indústrias têm sido questionado e recebido forte atenção.

As pesquisas por compostos orgânicos naturais atuando como inibidores de corrosão são extremamente válidas por dois motivos principais: o primeiro refere-se ao fato de serem compostos com custo baixo e o segundo, aceitáveis do ponto de vista ecológico. Com o crescente aumento da consciência ambiental, o interesse nos inibidores de natureza não tóxica também aumentou.

Uma pesquisa na plataforma online ScienceDirect com o termo "green corrosion inhibitor" evidencia essa busca por novos materiais denominados "verdes". Nos últimos 10 anos, houve uma elevação de aproximadamente 6 vezes no número de publicações científicas com essa temática, passando de 107 artigos publicados no ano de 2004 para 634 artigos em 2014. Até o mês de abril do presente ano, data na qual foi realizada essa pesquisa, já haviam sido publicados 432 artigos na referida plataforma. A Figura 6 apresenta essa evolução ano após ano.



**Figura 6:** Número de publicações científicas com o termo "green corrosion inhibitor" por ano.

Os extratos de plantas estão tornando-se cada vez mais importantes como fonte ambientalmente aceitável, prontamente disponível na natureza, de baixo custo e renovável para uma grande variedade de inibidores. Eles são fontes ricas de componentes que possuem uma eficiência de inibição bastante elevada.

Os extratos oriundos de folhas, galhos, caules, raízes e frutos compreendem uma mistura de compostos orgânicos que contém átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio e alguns foram



estudados para atuarem como efetivos inibidores de corrosão em diferentes meios agressivos. A eficiência de inibição da corrosão desses extratos é normalmente devida à presença, em sua composição, de espécies orgânicas complexas tais como taninos, alcalóides e bases nitrogenadas, carboidratos e proteínas, bem como, seus produtos de hidrólise ácida [60-62].

Al-Turkustani [63] estudou o efeito da utilização de sementes de carambola no combate à corrosão do aço em meio ácido. Os resultados indicaram que os extratos de carambola inibiram os processos corrosivos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e que a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração.

D'Elia et al. estudaram a inibição da corrosão do aço carbono em meio ácido, através da adição de extratos aquosos de cascas de frutas (manga, laranja, maracujá e caju), extratos aquosos de café moído, além de terem pesquisado a ação da adição de extratos da pele do alho. Nos três estudos, os resultados encontrados foram satisfatórios, tendo os componentes se adsorvido à superfície do metal através da isoterma de Langmuir [64-66].

A ação inibidora de extratos de folhas e sementes da planta *Phyllanthusamarus* sobre o eletrodo de aço carbono em soluções contendo ácido clorídrico ou ácido sulfúrico foi estudada. Os resultados indicaram que os extratos funcionaram como bons inibidores em ambos os meios e que a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração dos extratos. As características de adsorção do inibidor se aproximaram da isoterma de Temkin [67].

El-Etre et al. [68] testaram o extrato aquoso das folhas de *Lawsonia* como inibidor de corrosão de diversos metais, entre eles o aço carbono, em soluções ácidas, neutras e alcalinas, utilizando técnicas de polarização. Os autores concluíram que o extrato atuou como um bom inibidor misto para os três meios testados. O grau de inibição dependeu da natureza do metal e do pH do meio. Para o aço carbono, a eficiência de inibição aumentou na ordem: alcalino < neutro < ácido. Por fim, os autores afirmam que a adsorção seguiu a isoterma de Langmuir para todos os sistemas testados.

Gonçalves et al. estudaram a atuação da cafeína, um alcalóide encontrado em mais de 60 variedades de plantas, como inibidor de corrosão de diferentes metais, entre eles o aço carbono, em diversos meios corrosivos. A presença do composto orgânico fortemente adsorvido nas superfícies dos eletrodos testados foi confirmada através de técnicas eletroquímicas. Em alguns casos, o grau de recobrimento do eletrodo foi superior a 90% [14,15,69-71].

Frutas são excelentes fontes de compostos químicos, como vitaminas, minerais e compostos fenólicos. O damasco possui diferentes níveis de compostos fenólicos. Yaro et al. [72] realizaram experimentos de perda de massa, em diferentes temperaturas, utilizando suco de damasco no controle da corrosão do aço carbono em solução aquosa contendo  $H_3PO_4$  1,0 M. A eficiência de inibição atingiu valores de 75% a 30°C. A adsorção para esse composto foi espontânea, física e seguiu a isoterma de Langmuir.

O extrato da planta *Tagetes erecta*, também conhecida pelo nome de cravo-amarelo, foi avaliado como inibidor de corrosão natural do eletrodo de aço carbono em meio ácido. Medidas gravimétricas, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica confirmaram a atuação inibitória desse composto [73].

Extratos de resíduos de melancia (*Citrullus lanatus*), como sementes e casca, foram investigados quanto à atuação como inibidores de corrosão, ambientalmente corretos, do aço carbono em solução aquosa contendo HCl. Técnicas eletroquímicas, à temperatura ambiente, mostraram que a eficiência de proteção foi dependente da concentração utilizada. Os autores concluíram que os extratos se adsorvem no metal seguindo a isoterma de Langmuir e os inibidores possuem caráter misto, reduzindo tanto processos anódicos quanto catódicos [74].

Kamal e Sethuraman [75] estudaram a ação da alga marinha *Spirulina platensis* no controle da corrosão do aço carbono em meio ácido. Os resultados de perda de massa estão em acordo com os obtidos por curvas de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica. A eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração de inibidor tanto na presença de  $H_2SO_4$  quanto em HCl. Segundo os autores, a *Spirulina platensis* comporta-se como um inibidor misto e a adsorção se dá fisicamente, seguindo a isoterma de Temkin.

O extrato aquoso da pele da lichia (*Litchi chinensis*) no combate à corrosão do aço carbono foi testado utilizando medidas de perda de massa, polarização potenciodinâmicas e impedância. Mais uma vez, a eficiência de proteção mostrou-se dependente da concentração de inibidor utilizada. Os resultados indicaram que o extrato da pele da lichia atua como um inibidor misto e a adsorção desse composto à superfície metálica obedece a isoterma de Langmuir [76].

### 3.6 APRESENTAÇÃO DAS ESPÉCIES DE MENTAS E ALGUNS DE SEUS COMPONENTES

O gênero *Mentha* compreende cerca de 48 espécies, pertence à família Lamiaceae e à subfamília Nepetoideae. As espécies são popularmente conhecidas como mentas ou hortelãs, dependendo da cultura de cada região. As mentas são plantas herbáceas, compreendendo numerosas espécies, das quais muitas são cultivadas em função de suas propriedades aromáticas, condimentares, ornamentais ou ainda medicinais. Em suas propriedades medicinais, é usada como anti-séptico, digestivo, estomáquica e expectorante.

A variação na nomenclatura deve-se à grande facilidade de cruzamento interespecífico desse gênero. As hortelãs de uso popular mais frequentes são a hortelã-verde (*Mentha spicata* L.); o mentrasto (*Mentha rotundifolia* Huds); a menta-do-levante (*Mentha citrata* Ehrhart); *Mentha crispa* L., *Mentha canadensis* L. e a hortelã-pimenta (*Mentha x piperita* L.), a mais famosa das hortelãs, sendo as duas últimas as mais ricas em mentol <sup>[77]</sup>.

Os compostos fenólicos e voláteis ocorrem naturalmente nas plantas, incluindo espécies de ervas, e apresentam propriedades antioxidantes. Destas, algumas espécies de mentas têm recebido forte atenção como medicamentos preventivos uma vez que têm efeitos benéficos à saúde, como a atividade antioxidante, antibacteriana, antimicrobiana e na forma de agentes antimutagênicos <sup>[78-80]</sup>.

A revisão da literatura indica que o interesse econômico em espécies de *Mentha* deve-se principalmente à exploração comercial dos óleos essenciais pelas indústrias de produtos alimentícios, cosméticos, farmacêuticos, de higiene e limpeza <sup>[81]</sup>. Poucos são os relatos da atuação desses compostos como inibidores de corrosão.

Gonçalves et al. <sup>[82]</sup> determinaram as capacidades antioxidantes dos óleos extraídos de diversas mentas, como por exemplo, a *Mentha spicata* L., *Mentha x gentilis* L., *Mentha crispa* L., *Mentha piperita* L. e *Mentha x piperita* L. pelo método da voltametria de pulso diferencial. Esta determinação baseou-se na diminuição do valor da corrente limite de eletroredução do oxigênio, a partir do qual foi possível calcular o valor da capacidade antioxidante destas espécies. A espécie que apresentou o maior valor de capacidade antioxidante foi a *Mentha x gentilis* L. Os dados experimentais obtidos por voltametria cíclica indicaram a interação entre a superfície do

eletrodo de platina e os componentes ativos presentes nos óleos essenciais. Os autores também apresentaram uma metodologia simples para a determinação da habilidade quelante dos componentes ativos dos óleos essenciais em relação ao Fe (II). A Tabela I apresenta a composição química das cinco espécies de mentas estudadas.

**Tabela I** - Composição química dos extratos de mentas (% m/m) <sup>[82]</sup>.

Compostos	Espécies				
	<i>Mentha spicata L.</i>	<i>Mentha x gentilis L.</i>	<i>Mentha crispera L.</i>	<i>Mentha piperita L.</i>	<i>Mentha x piperita L.</i>
$\alpha$ -Pinene	1,03	--	0,91	0,79	0,83
$\beta$ -Pinene	1,81	--	1,08	1,18	1,25
Sabinene	0,84	--	0,57	0,75	0,61
Mircene	1,86	1,24	1,60	0,68	0,32
<b>Limonene</b>	3,18	0,70	<b>20,61</b>	3,81	2,55
1,8 Cineol	9,23	0,39	3,30	6,97	6,79
L-Mentone	7,89	--	--	18,02	20,64
<i>trans</i> -Isopulegone	0,86	--	--	--	--
<i>cis</i> -Isopulegone	0,24	--	--	--	--
<b>Pulegone</b>	<b>55,49</b>	--	--	--	--
Piperitone oxide	4,48	--	--	--	--
<i>cis</i> -Ocimene	--	1,14	0,27	0,25	0,28
<i>trans</i> -Ocimene	--	0,62	0,10	--	--
Lynalol	--	31,19	0,43	--	--
<b>Lynalil acetate</b>	--	<b>45,59</b>	--	--	--
$\beta$ -Cariofilene	--	1,75	0,43	0,77	1,06
<b>L-Menthol</b>	--	0,60	--	<b>32,43</b>	<b>42,70</b>
$\alpha$ -Terpineol	--	4,21	--	--	--
Neryl acetate	--	2,15	--	--	--
Nerol	--	0,74	--	--	--

Y-gurjunene	--	1,82	--	--	--
Dihydrocarvone	--	--	0,82	--	--
Dihydrocarvil acetate	--	--	0,99	--	--
Dihydrocarveol	--	--	1,68	--	--
Y-terpinene	--	--	--	0,44	0,23
Mentofurane	--	--	--	2,59	3,23
Menthyl acetate	--	--	0,55	4,22	5,23
Neoisomenthol	--	--	--	6,12	5,01
Carvone	--	--	60,88	10,66	--

A habilidade de extratos alcoólicos de mentas no controle da corrosão do aço-carbono em soluções ácidas também foi estudada. As cinco espécies testadas foram: *Mentha spicata L.*, *Mentha x gentilis L.*, *Mentha crispa L.*, *Mentha piperita L.* e *Mentha x piperita L.* Para a confirmação do efeito inibidor dos extratos, foram utilizadas medidas de perda de massa, além de técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica, cronoamperometria, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica [16].

A partir do estudo anterior e de posse das composições químicas relatadas na Tabela I, deu-se a escolha dos compostos orgânicos a serem estudados nesta tese, pois apareceram de maneira majoritária na composição dos extratos das mentas estudadas. Dessa forma, optou-se por estudá-los separadamente, a fim de compreender melhor a atuação dessas substâncias como inibidores de corrosão.

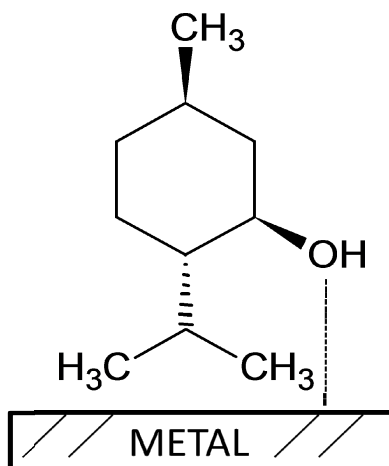
Kharchouf et al. comprovaram a redução da taxa de corrosão do aço carbono na presença de 2-alil-*p*-menta-6,8-dien-2-ol, um composto derivado da carvona. Os autores afirmam que tal composto se adsorve na superfície do metal de acordo com a isoterma de Langmuir. A eficiência de inibição atingiu valores da ordem de 92,0% para uma concentração de 3,0 g L<sup>-1</sup> [83].

A síntese de vários derivados de *p*-mentano (um ciclohexano com substituintes metil e isopropil em carbonos de posições opostas) foi extensivamente estudada, com o intuito de obter compostos biologicamente ativos. A mentona, uma cetona monoterpênica, ocorre na natureza e está amplamente presente em elevadas concentrações em algumas espécies, tais como de *Mentha spicata aromantha*, *M. Arvensis*, os óleos essenciais de hortelã-pimenta e outros óleos de hortelã. Faska et al. testaram o efeito de alilmentols e epóxi-alilmentols no combate à corrosão do aço em solução de HCl 1,0 M. O efeito da temperatura também foi discutido [13].

O acetato de linalila é um composto natural encontrado em muitas flores e plantas. É um monoterpreno e um dos principais componentes dos óleos essenciais da bergamota e da lavanda. Não foram encontrados relatos na literatura quanto a sua atuação como inibidor de corrosão, à exceção da publicação oriunda desta tese <sup>[84]</sup>. Este composto, no entanto, já foi estudado pela sua ação antiinflamatória <sup>[85]</sup>.

Em algumas espécies de mentas, o principal constituinte é o mentol, que possui grande aplicação nas indústrias farmacêutica, alimentícia e de cosméticos. O mentol é um álcool monoterpreno cíclico que possui características refrescantes bem conhecidas e um cheiro mentolado residual do óleo a partir do qual ele foi obtido. Devido a estas propriedades, é um dos aditivos aromatizantes mais importantes, além da baunilha. É encontrado como principal constituinte nas espécies *Mentha canadensis L.* e *Mentha x piperita L* <sup>[86]</sup>.

Premkumar et al. <sup>[87]</sup> estudaram o efeito do mentol sobre a corrosão do eletrodo de cobre, através de medidas gravimétricas e eletroquímicas. Os resultados indicaram que o mentol adsorve na superfície metálica, protegendo o cobre contra a corrosão. O comportamento do processo de adsorção obedeceu a isoterma de Temkin, e, a partir dos resultados de Tafel, foi possível concluir que, para este meio, trata-se de um inibidor misto, com redução nos valores de densidades de corrente anódica e catódica. Os autores acreditam que a adsorção se dá através do par de elétrons disponível do átomo de oxigênio com o metal. A Figura 7 mostra uma representação esquemática do mentol adsorvido no metal.



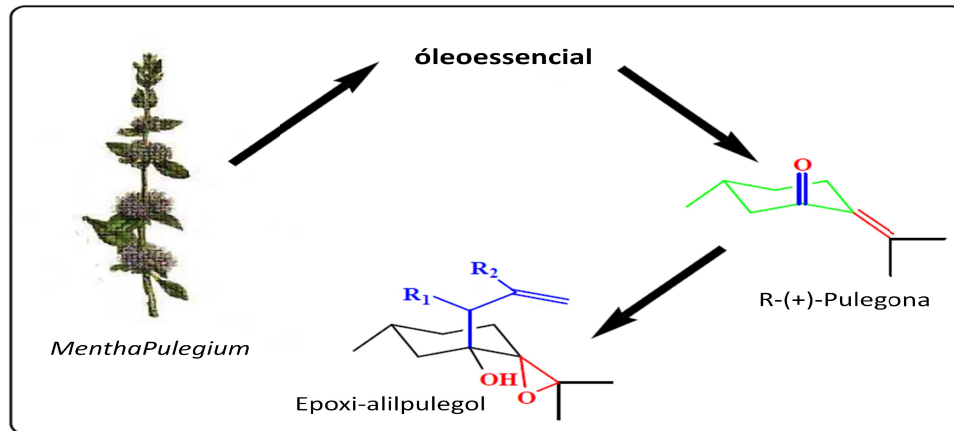
**Figura 7:** Representação esquemática do mentol adsorvido no cobre <sup>[87]</sup>.

O limoneno possui dois enantiômeros que são os mais abundantes monoterpenos na natureza. No caso dos óleos essenciais dos cítricos em geral, o *R*-(+)-limoneno é seu componente mais expressivo, atingindo concentrações de 90 a 96%. Aproximadamente 50 mil toneladas de *R*-(+)-limoneno são recuperadas ao ano como subproduto da indústria cítrica mundial. Existem diversas aplicações para o limoneno, como solvente para resinas, síntese de outros compostos químicos, aplicações em borracha, tintas, agente dispersante para óleo, além da utilização na síntese química do mentol [88]. O limoneno é um composto bastante versátil que pode ser utilizado, também, na medicina, como anti-tumoral e antiinflamatório [89-91].

Chaieb et al. [92] propuseram a queda da taxa de corrosão do aço, em meio ácido, pela adição do limoneno ao meio. Medidas de perda de massa, polarização eletroquímica e espectroscopia de impedância eletroquímica confirmaram a atuação do inibidor, que atingiu uma eficiência de inibição de 72%. Segundo os autores, o modelo de adsorção desse composto no meio em questão segue a isoterma de Frumkin.

Manssouri et al. [93] investigaram o efeito inibidor de um óleo essencial (obtido através dos frutos da planta *Ammodaucus leucotrichus*), cuja composição contém 12,5% de limoneno, na corrosão do aço carbono. Os ensaios de polarização mostraram que o inibidor em estudo atua de maneira mista, reduzindo significativamente tanto as densidades de corrente catódicas quanto as anódicas. Os resultados das medidas de EIE indicaram que a corrosão do aço é, preferencialmente, controlada pelo processo de transferência de carga. A linearidade da isoterma de adsorção de Langmuir indicou a formação de uma monocamada do inibidor na superfície metálica.

A pulegona é um composto de partida natural chave para a síntese de uma série de substâncias que apresentam diversos tipos de atividade biológica [94]. Compostos derivados da pulegona foram testados no combate da corrosão do aço em meio ácido. Os ensaios de perda de massa indicaram uma eficiência de inibição de 79% [95]. A Figura 8 é um esquema da obtenção de compostos derivados da pulegona a partir da *Mentha pulegium*.



**Figura 8:** Obtenção de compostos derivados da pulegona a partir da *Mentha pulegium* [95].

Faska et al. [96] estudaram a habilidade da pulegona e do óxido de pulegona em inibir os processos de corrosão do aço em HCl 1,0 M. A eficiência de inibição aumentou com a adição de uma maior quantidade do composto orgânico ao meio, atingindo valores entre 75% e 81%. Os semicírculos obtidos pelos diagramas de EIE indicaram que a corrosão do aço, neste meio, é controlada pelo processo de transferência de carga.

### 3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase líquida ou gasosa é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção [97].

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisiosorção e a adsorção química ou quimiosorção. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente.

Na adsorção física o inibidor encontra-se ligado à superfície somente por forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). Neste



tipo de adsorção a energia da interação metal/inibidor apresenta um valor entálpico médio de 20,0 kJ.mol<sup>-1</sup> [98].

Quando as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, geralmente covalentes, a adsorção é química [99, 100]. Como na adsorção química ligações são rompidas e formadas, o calor de adsorção é da mesma ordem dos calores de reação química, variando de alguns quilojoules até, aproximadamente, 400 kJ.

Uma vez que todos os processos de adsorção são exotérmicos, a quantidade de substância adsorvida na superfície decresce com o aumento da temperatura. Portanto, a uma temperatura constante, a adsorção aumenta com a concentração do inibidor. A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração do inibidor é conhecida como a isoterma de adsorção. A distribuição do inibidor entre a fase fluida e a adsorvida envolve um equilíbrio de fases que é controlado por princípios da termodinâmica e os dados gerados são representados na forma de isotermas [101].

A isoterma de Langmuir é o modelo teórico mais simples para a adsorção em monocamada. Langmuir, ao elaborar este modelo, levou em consideração os seguintes pontos:

- ✓ as moléculas de adsorvato são quimicamente adsorvidas por um número de sítios bem definidos;
- ✓ cada sítio somente pode reter uma única molécula;
- ✓ todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- ✓ não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A equação de Langmuir é descrita nas equações abaixo:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (13)$$

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (14)$$

onde K é a constante de equilíbrio de adsorção,  $\theta$  é o grau de recobrimento da superfície e C é a concentração do inibidor.

A isoterma de Frumkin é um modelo que otimizou o de Langmuir, reduzindo alguns parâmetros. Esta isoterma correlaciona a densidade superficial adsorvida com a concentração da espécie química investigada na solução. A cobertura de monocamada é considerada não-ideal, permitindo interações atrativas entre cadeias ou interações repulsivas entre grupos polares, que devem ocorrer somente entre moléculas vizinhas <sup>[101]</sup>.

A isoterma de Frumkin é representada pela equação 15:

$$\log \left( \frac{\theta}{(1-\theta)/C} \right) = \log K + g\theta \quad (15)$$

onde  $\theta$  é o grau de recobrimento da superfície,  $C$  é a concentração do inibidor,  $K$  é a constante de equilíbrio de adsorção e  $g$  é o grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

Uma outra isoterma importante no estudo da adsorção de inibidores de corrosão em superfícies metálicas é a isoterma de Temkin. Esta isoterma considera que os efeitos do calor de adsorção diminuem linearmente com a cobertura das interações entre o adsorvato e o adsorvente e é caracterizada por uma diminuição uniforme das energias de ligação. Ela está representada na equação abaixo <sup>[102, 103]</sup>:

$$\log \left( \frac{\theta}{C} \right) = \log K + g\theta \quad (16)$$

onde  $\theta$  é o grau de recobrimento da superfície,  $C$  é a concentração do inibidor,  $K$  é a constante de equilíbrio de adsorção e  $g$  é o grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 SOLUÇÕES DE TRABALHO

As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada, contendo nitrato de potássio (Nuclear)  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , como eletrólito suporte. Já para as soluções etanólicas, utilizou-se etanol p.a. (Merck), contendo cloreto de tetraetilamônio (Acròs Organics)  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Esses eletrólitos suporte foram escolhidos por serem solúveis e aumentarem a condutividade elétrica do meio experimental. Ressalta-se o aumento da agressividade do meio etanólico devido à utilização do sal orgânico contendo íons cloreto, bastante danosos ao metal. A utilização foi necessária por serem os eletrólitos suportes que dispúnhamos em nosso laboratório. Tanto o etanol quanto os eletrólitos suporte não tiveram qualquer tratamento antes do seu uso. Quanto aos inibidores testados, o Acetato de linalila utilizado foi da marca Acròs Organics, 95%, assim como os demais inibidores: DL-Mentol, 99%, (+)-Limoneno, 97%, e Pulegona, 92%. Devido à insolubilidade destes compostos em meio aquoso, soluções concentradas em meio etanólico foram preparadas para posterior diluição no meio aquoso. Todas as análises foram realizadas à temperatura ambiente.

### 4.2 ELETRODOS UTILIZADOS

Escolheu-se o aço carbono ABNT 1005, como eletrodo de trabalho por ser um metal não nobre e amplamente utilizado em aplicações industriais. A composição química é apresentada na Tabela II. Essa análise foi realizada pelo Laboratório de Metalurgia Física LAMEF/UFRGS, conforme ASTM E1009.

**Tabela II** - Composição química do eletrodo de aço carbono

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM MASSA)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	
Média	0,06	<0,005	0,31	0,0104	0,0114	<0,001	<0,005	0,0051	0,0332	
	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb	Sn	B	Fe
Média	<0,001	<0,001	0,0034	<0,001	<0,001	<0,001	<0,002	<0,001	<0,0001	Balço

\* A média é o resultado de três análises

O eletrodo de trabalho foi confeccionado em um formato retangular, nas seguintes dimensões: 2,0 cm x 2,5 cm x 0,1 cm. Antes do início de cada experimento, o eletrodo foi polido manualmente com lixa abrasiva 600 e 1200, desgordurado com uma solução de acetona/clorofórmio e, então, seco. O contra eletrodo foi constituído de um fio de platina e como eletrodo de referência utilizou-se o de Ag/AgCl em KCl saturado.

### 4.3 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

Para os procedimentos experimentais eletroquímicos foi utilizado um potenciostato Autolab modelo PGSTAT30. Todos os ensaios foram realizados em triplicata para melhor confiabilidade dos dados.

#### 4.3.1 Potenciometria

O interesse em caracterizar a interação entre a superfície de um metal e um composto orgânico natural, como o acetato de linalila, o mentol, o limoneno e a pulegona, tem por objetivo avaliar a sua aplicação na inibição dos processos de corrosão. As curvas potencial x tempo de imersão, na ausência e na presença de diferentes concentrações de inibidor, foram comparadas em função do deslocamento do potencial de circuito aberto. O tempo de imersão foi igual a 1 hora.

### 4.3.2 Ensaio potenciodinâmicos

A varredura potenciodinâmica consiste em controlar externamente o intervalo de potencial aplicado entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho e é um método muito útil no estudo de espécies eletroativas com a superfície do metal. A perturbação provocada pelo potencial aplicado ao sistema é registrada na forma de corrente elétrica, denominada de voltamograma cíclico ou curva I (E). A base desse método envolve a aplicação de uma varredura de potencial ao eletrodo, desde um potencial inicial até um potencial final, com retorno ao potencial inicial <sup>[104]</sup>. Comparando os gráficos obtidos sob as mesmas condições, é possível avaliar a dependência do potencial na interação do composto com a superfície metálica, além de poder determinar a natureza da adsorção, ou seja, se o processo é físico ou químico.

### 4.3.3 Cronoamperometria

Nos ensaios cronoamperométricos, as curvas densidades de corrente x tempo foram registradas, utilizando como estratégia a avaliação da influência da presença do inibidor nos valores de corrente durante o processo anódico. Primeiramente, o eletrodo foi polarizado no potencial de adsorção ótimo ( $E_{ads}$ ). Após, o potencial do eletrodo foi deslocado para o potencial de oxidação do aço-carbono (0,0 V) e a corrente foi registrada durante 600 s.

### 4.3.4 Curvas de polarização

As curvas de polarização potencioestática, quando aplicadas a estudos de corrosão, objetivam a obtenção de dados cinéticos das reações envolvidas nesse processo. O dado cinético mais importante que se obtém refere-se à velocidade de corrosão, determinada pelas curvas de polarização anódica e catódica. Essas curvas foram registradas realizando uma varredura linear com velocidade de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ , uma condição quase estacionária, após um pré-tratamento que consistiu na adsorção do composto orgânico por um tempo específico (tempo de adsorção,  $t_{ads}$ ) no potencial de adsorção.

### **4.3.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)**

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste na aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência. O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua <sup>[105]</sup>. Através dela obtêm-se informações rápidas e exatas sobre a cinética dos processos do eletrodo e das propriedades da superfície do metal. Esse método tem sido amplamente aplicado com sucesso para investigações de inibidores <sup>[106]</sup>. Duas medidas de EIE foram realizadas, ambas em potencial de circuito aberto (PCA). A primeira ocorreu após 30 minutos de imersão, enquanto que a segunda ocorreu após sete dias de imersão. O intervalo de frequência para essas medidas variou de 100 kHz a 10 mHz, sendo a amplitude de perturbação do potencial igual a 10 mV.

## **4.4 ANÁLISES COMPLEMENTARES**

### **4.4.1 Perda de massa**

Os ensaios de perda de massa foram realizados com o auxílio de uma balança analítica Sartorius, modelo B210S. Primeiramente os corpos de prova foram pesados e permaneceram imersos nas soluções de trabalho durante dois períodos: 24 h e sete dias. Após o término dos períodos, os corpos de prova foram imersos em uma solução de acetona/clorofórmio para remover possíveis produtos de corrosão, secos e pesados novamente. Cabe salientar que para estes ensaios não houve a necessidade de adição de eletrólito suporte ao meio.

### **4.4.2 Registro fotográfico**

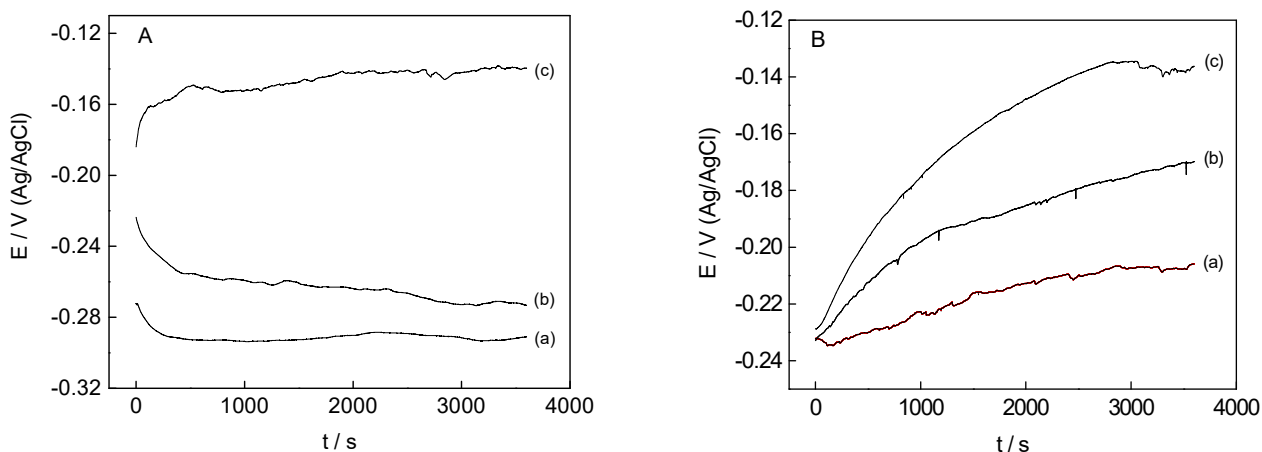
Após os corpos de prova permanecerem imersos nas soluções de trabalho durante um período de sete dias, foi realizado o registro das imagens desses mesmos corpos de prova, através de uma câmera fotográfica Canon, modelo T3i.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 RESULTADOS OBTIDOS NA PRESENÇA DE ACETATO DE LINALILA (ACL)

#### 5.1.1 Estudos potenciométricos

O propósito dos estudos de potenciometria foi determinar a capacidade de interação entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo, comparando o potencial de circuito aberto (PCA) na ausência e na presença do acetato de linalila em função do tempo de imersão. Foram estudadas duas concentrações do composto orgânico:  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em meio aquoso e em meio etanólico. A Figura 9 apresenta as curvas potencial x tempo na ausência e na presença de acetato de linalila.



**Figura 9:** Potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono em meio aquoso com  $\text{KNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (A) e em meio etanólico com cloreto de tetraetilamônio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (B), na ausência (a) e na presença de ACL  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (b) e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (c).

O perfil das curvas da Figura 9 depende do mecanismo envolvido na formação do óxido. Em meio aquoso, o eletrodo encontra-se mais ativo, ao passo que em meio etanólico ele encontra-se menos ativo, havendo uma competição entre o álcool e a água residual. Avaliando os resultados obtidos, percebe-se que a presença de uma pequena quantidade do composto orgânico foi suficiente para deslocar o potencial do eletrodo para valores menos negativos em ambos os

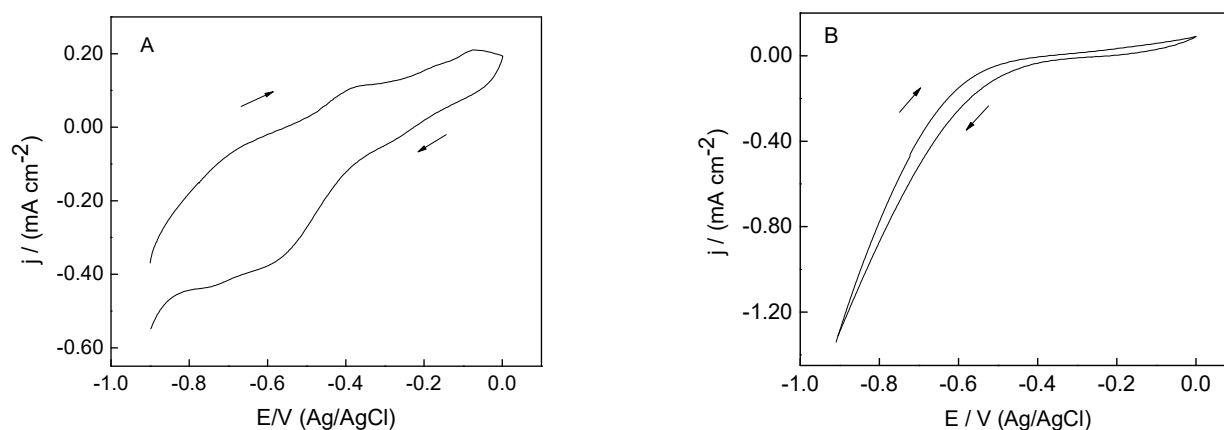
meios. Em meio aquoso, o deslocamento foi de 150,0 mV e em meio etanólico foi de 70,0 mV. Esse efeito foi dependente da concentração de inibidor utilizada e permite-nos dizer tratar-se de um inibidor anódico. Este resultado sugere que a reação anódica associada à degradação do metal pode estar sendo inibida pela presença do composto orgânico. Esta interação irá refletir nos resultados de perda de massa, como se confirmará mais adiante.

### 5.1.2 Ensaios por varredura potenciodinâmicas

A evidência da atuação do acetato de linalila como inibidor de corrosão também foi observada nos experimentos de varredura potenciodinâmica. Esta técnica permitiu comprovar que a interação entre o composto e a superfície do eletrodo de aço carbono inicia-se por uma etapa de adsorção. A estratégia consistiu em adsorver o composto na superfície do metal em um potencial específico, seguida de uma varredura de potencial na direção anódica para verificar o efeito da presença desta espécie sobre os processos oxidativos.

#### a) Voltametria potenciodinâmica do branco

A Figura 10 apresenta as voltametrias potenciodinâmicas do eletrodo de aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B) na ausência de inibidor. O potencial inicial foi igual a -0,9 V e a velocidade de varredura utilizada foi igual a 10,0 mV s<sup>-1</sup>.



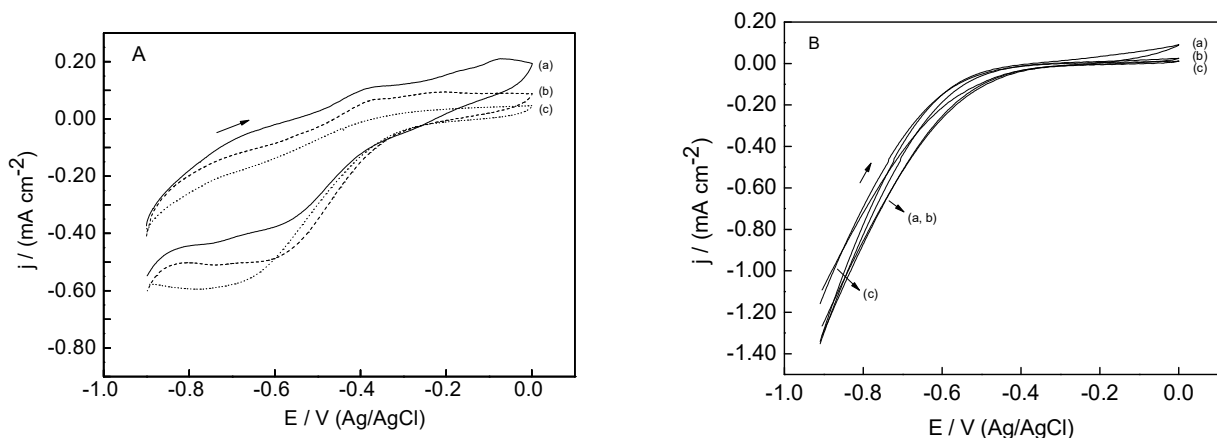
**Figura 10:** Voltametria potenciodinâmica em solução aquosa KNO<sub>3</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> (A) e em meio etanólico contendo cloreto de tetraetilamônio 0,10 mol L<sup>-1</sup> (B), ambos na ausência de inibidor.



São observados processos de redução e de oxidação na superfície do metal durante a varredura de potencial. Em meio aquoso, dois picos foram registrados durante a varredura para potenciais menos negativos, em -0,4 V e em -0,1 V. Ambos os picos estão relacionados com a eletrooxidação do metal. Durante a varredura de retorno, para potenciais mais negativos, apenas um pico catódico foi identificado em -0,6 V. Esse pico deve estar relacionado com a eletroredução do óxido do filme formado na superfície do eletrodo. Em meio etanólico, correntes anódicas foram visíveis a partir de -0,4 V. Durante a varredura para potenciais mais negativos, correntes catódicas correspondentes à eletroredução da camada de óxido do metal foram identificadas a partir de -0,3 V. De acordo com o interesse deste trabalho, destacam-se as correntes positivas (anódicas) associadas às reações de oxidação do metal. Observa-se que no valor de potencial onde os processos passam de catódicos (correntes negativas) para anódicos (correntes positivas), durante a varredura de potencial, tem-se o início do processo acelerado de corrosão. Este valor de potencial denomina-se potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ).

#### *b) Efeito da concentração*

A Figura 11 mostra os gráficos do aço carbono na ausência e na presença de duas concentrações de acetato de linalila em ambos os meios, aquoso e etanólico. As curvas foram registradas a uma velocidade de varredura de  $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ , após manter o eletrodo polarizado pelo tempo de adsorção no potencial inicial, conforme serão indicados a seguir. Este tempo de polarização foi necessário a fim de garantir um bom recobrimento da superfície metálica com as espécies adsorvidas durante os experimentos na presença do composto orgânico.



**Figura 11:** Voltametria potenciodinâmica em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de ACL 1,0 mmol L<sup>-1</sup> (b) e 20,0 mmol L<sup>-1</sup> (c).

Na presença de acetato de linalila, as correntes anódicas diminuíram com o aumento da concentração do composto orgânico, em meio aquoso. Pode-se perceber que na última adição de inibidor os processos anódicos quase desapareceram para ambos os meios. Os processos de transferência de carga foram bloqueados na presença de acetato de linalila. O composto orgânico adsorvido inibiu, claramente, a eletrooxidação do metal. Em contrapartida, os processos catódicos aumentaram, em meio aquoso, na presença de acetato de linalila durante a varredura para potenciais mais negativos, sugerindo que uma reação de eletroredução do acetato de linalila na superfície do eletrodo está ocorrendo neste intervalo de potencial, diferentemente do que ocorreu em meio etanólico, no qual as correntes catódicas diminuíram, indicando que a adsorção do ACL pode inibir a reação em relação à formação da camada de óxido. Observou-se, também, que no meio aquoso ocorreu um deslocamento acentuado (180,0 mV) do valor do potencial de corrosão para valores menos negativos na presença do inibidor (20,0 mM), indicando, portanto, uma inibição do início do aparecimento das correntes positivas associadas ao processo corrosivo. Em meio etanólico, o deslocamento foi de 50,0 mV para valores menos negativos, na presença da mesma concentração.

A diminuição nos valores de densidade de corrente anódica sugere que os processos anódicos foram inibidos na presença de ACL. Em 0,0 V (Ag/AgCl), o valor da eficiência de proteção ( $\eta$ ) foi de 76,0% na presença de 20,0 mmol L<sup>-1</sup> de inibidor, em meio aquoso, e 86,4% para a mesma concentração em meio etanólico. Esse valor foi obtido através da fórmula:

$$\eta \% = [1 - (j_{a,inib}/j_{a,branco})] \times 100 \quad (17)$$

onde  $j_a$  é a densidade de corrente coletada no potencial anódico máximo na presença e na ausência do inibidor.

Este resultado é bastante expressivo, considerando a concentração de inibidor utilizada, em comparação à concentração de água presente nos dois meios. A interação entre a superfície do eletrodo de trabalho e o acetato de linalila aumenta com o aumento da concentração do composto.

### *c) Potencial de adsorção*

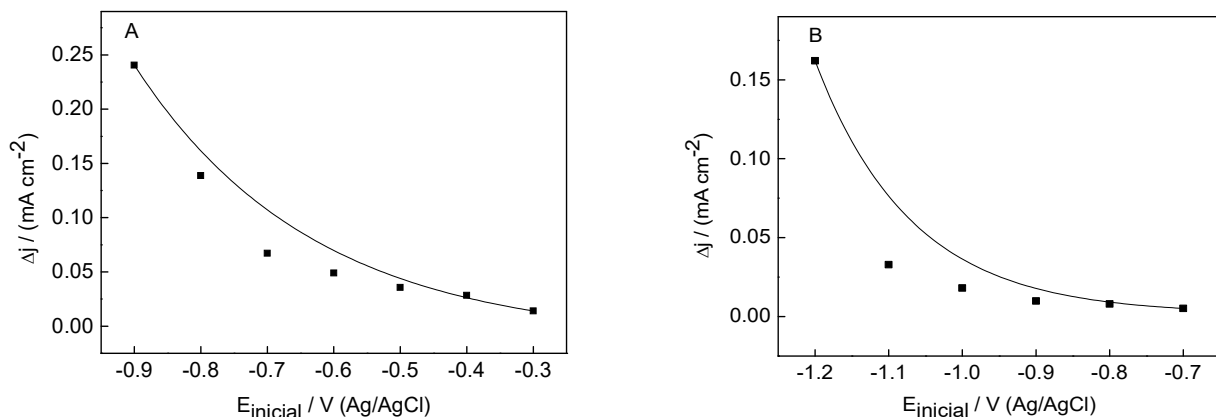
A adição do composto orgânico nos dois meios altera o perfil do voltamograma do branco. Uma análise cuidadosa destas alterações foi importante para a avaliação da interação metal-inibidor. Como o processo de interação entre o metal e o composto envolve uma “competição” entre a molécula do solvente e a molécula do inibidor pelo mesmo sítio de adsorção, procurou-se determinar qual valor de potencial possibilitaria uma menor energia de adsorção para o mesmo.

O potencial inicial foi escolhido para obter a condição ótima de adsorção do acetato de linalila sobre a superfície do eletrodo. Para isto, coletaram-se as densidades de correntes no potencial de oxidação igual a 0,0 V (Ag/AgCl), por ser este o potencial no qual ocorre a maior variação de corrente envolvendo o processo corrosivo. A estratégia consistiu em comparar as voltametrias potenciostáticas na ausência e na presença de acetato de linalila 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, registrados a uma velocidade de varredura de 10,0 mV s<sup>-1</sup>, em função do potencial inicial. O melhor potencial de adsorção foi determinado em função da maior variação de densidade de corrente anódica calculada diretamente dos gráficos, de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta j = j_{a,branco} - j_{a,inibidor} \quad (18)$$

onde  $j_{a,branco}$  é a densidade de corrente anódica registrada na ausência de inibidor e  $j_{a,inibidor}$  é a densidade de corrente anódica registrada na presença de acetato de linalila.

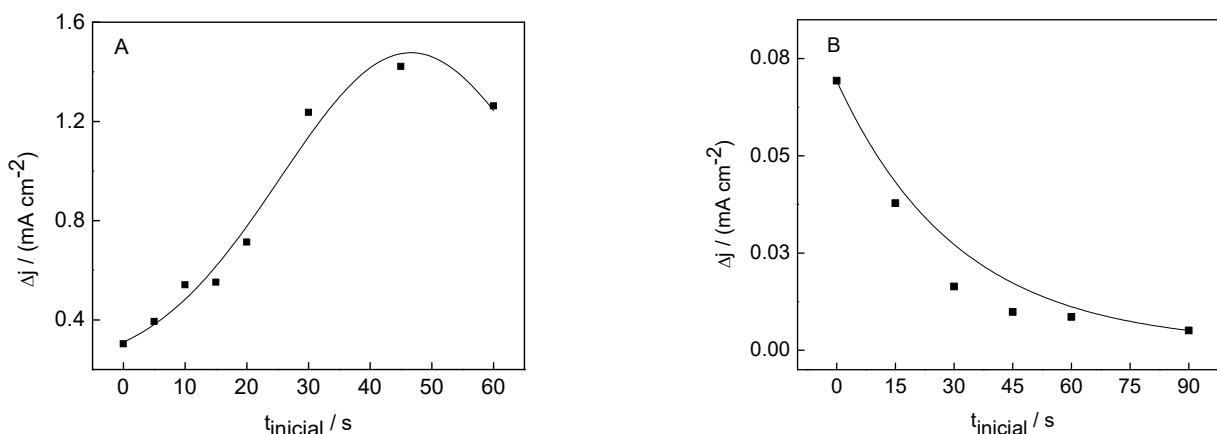
A Figura 12 apresenta o gráfico da variação de densidade de corrente x potencial inicial para o meio aquoso e para o meio etanólico. É inequívoca a conclusão de que o melhor potencial de adsorção do acetato de linalila sobre o eletrodo de aço carbono ocorre em torno de -0,9 V para o meio aquoso e -1,2 V para o meio etanólico, uma vez que são nesses potenciais que se observam uma maior variação dos valores de densidades de corrente.



**Figura 12:** Variação da densidade de corrente coletada em 0,0 V, registradas sem e com inibidor  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em função do potencial inicial, em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B).

#### d) Tempo de adsorção

A influência do tempo de adsorção ( $t_{\text{ads}}$ ) do acetato de linalila aplicado no potencial inicial também foi estudada. Para isto, aplicou-se a mesma estratégia utilizada para a determinação do potencial de adsorção, ou seja, a avaliação do tempo de polarização do eletrodo no potencial inicial baseou-se nos valores de densidade de corrente,  $\Delta j$ , (eq. 18). Sabendo previamente quais eram os valores ótimos de potencial de adsorção, tanto para o meio aquoso (-0,9 V) quanto para o meio etanólico (-1,20 V), variaram-se os tempos iniciais em cada um desses potenciais, antes do início da varredura de potencial. Na Figura 13, percebe-se claramente que o tempo de adsorção ótimo encontra-se em torno de 45 s para o meio aquoso e ocorre instantaneamente para o meio etanólico.

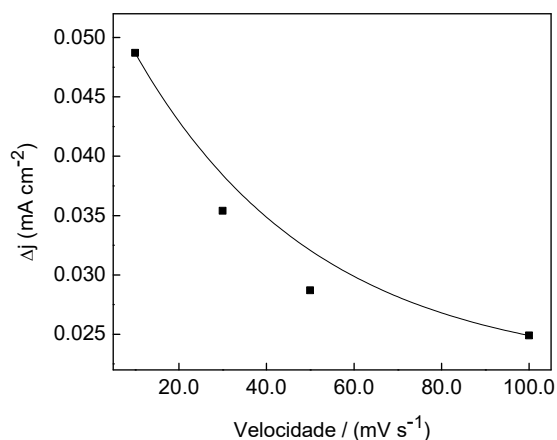


**Figura 13:** Variação da densidade de corrente coletada em 0,0 V, registrada sem e com inibidor 1,0 mmol L<sup>-1</sup> em função do tempo inicial, em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B).

O tempo de adsorção reflete o processo de recobrimento da superfície do eletrodo pelo inibidor, bloqueando os sítios ativos para as moléculas de solvente. No caso do meio aquoso, o tempo necessário é maior do que no meio etanólico devido às diferenças nos valores das energias de adsorção das moléculas de solvente sobre a superfície do metal. A menor quantidade de água presente no meio etanólico faz com que o tempo de adsorção, representado na Figura 13B, seja menor.

#### e) *Velocidade de varredura*

A determinação de qual velocidade seria utilizada nos ensaios por varredura potenciodinâmica deu-se a partir da avaliação dos gráficos na ausência e na presença de ACL 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, em função da velocidade aplicada. Seguindo a mesma lógica adotada para os ensaios de potencial e tempo de adsorção, fez-se uma comparação dos valores de densidades de corrente, coletadas no potencial de oxidação, conforme mostra a Figura 14. O aumento na velocidade de varredura diminui as variações de densidade de corrente no potencial de 0,00 V. Em velocidades mais altas a readsorção do inibidor não é tão significativa. Nesse sentido, todos os experimentos com esta técnica foram realizados na velocidade de 10,0 mV s<sup>-1</sup>.



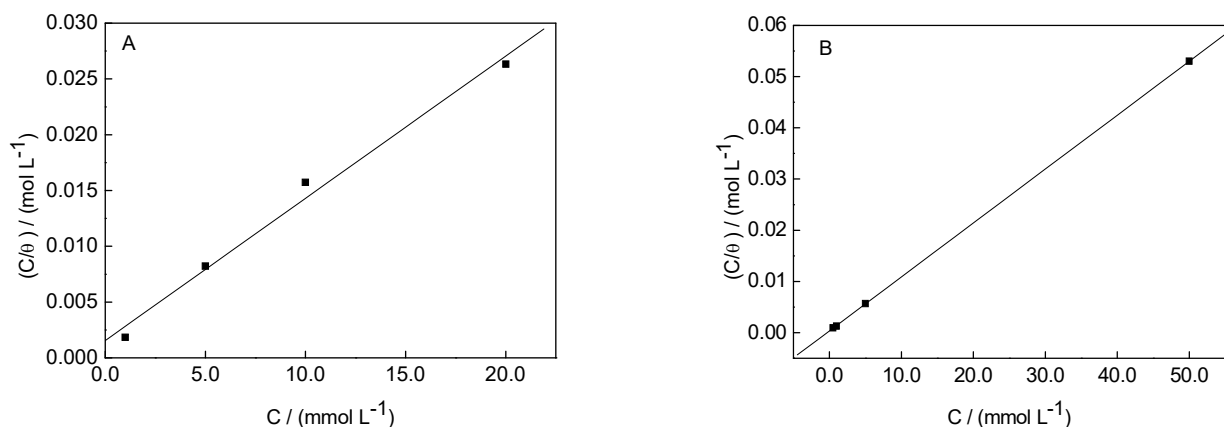
**Figura 14:** Variação da densidade de corrente coletada em 0,0 V, registrada em meio aquoso sem e com inibidor 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, em função da velocidade de varredura.

Conforme foi mostrado na Figura 12, a interação entre o composto orgânico e a superfície do metal é dependente do potencial de adsorção. Essa dependência indica uma etapa de adsorção no processo de interação entre o acetato de linalila e o aço carbono. Assumindo esta etapa de adsorção, a fração da superfície recoberta por moléculas de inibidor adsorvidas ( $\theta$ ) pode ser determinada pela equação [69]:

$$\theta = \left(1 - \frac{j_{ACL}}{j_o}\right) \quad (19)$$

onde  $j_o$  e  $j_{ACL}$  são as densidades de corrente de oxidação do metal na ausência e presença de inibidor, respectivamente, obtidas em 0,0 V (Ag/AgCl).

A partir dos dados de grau de recobrimento foi possível obter um gráfico  $C/\theta$  versus a concentração do inibidor,  $C$ , presente na solução. A relação linear destes dados pode ser visualizada, para ambos os meios, na Figura 15.



**Figura 15:** Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por varredura potenciodinâmica através de quatro concentrações de ACL (1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mmol L<sup>-1</sup>) em meio aquoso (A) e (0,5; 1,0; 5,0 e 50,0 mmol L<sup>-1</sup>) em meio etanólico (B).

O valor do fator de correlação ( $R = 0,9946$  em meio aquoso e  $R = 0,9999$  em etanol) sugere que o acetato de linalila se adsorveu na superfície do aço carbono de acordo com a isoterma de Langmuir <sup>[107-110]</sup> apresentada na equação 20:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C \quad (20)$$

onde  $K_{\text{ads}}$  é obtido extrapolando a reta até o eixo y e calculando o inverso desse valor. Esse valor refere-se à constante de equilíbrio, que se relaciona com outros parâmetros termodinâmicos de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -RT \ln (55,5 K_{\text{ads}}) \quad (21)$$

sendo que 55,5 é a concentração de água presente na solução, em mol L<sup>-1</sup>. Em meio etanólico esse valor é de 17,1 mol L<sup>-1</sup>.

O sinal da energia livre de adsorção de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) reflete a espontaneidade com que o inibidor se adsorve sobre a superfície metálica. Para valores menores que -20,0 kJ mol<sup>-1</sup> considera-se como uma adsorção física e para valores maiores que -40,0 kJ mol<sup>-1</sup>, em módulo, consideram-se processos de adsorções químicas. Entre esses valores, a adsorção é considerada

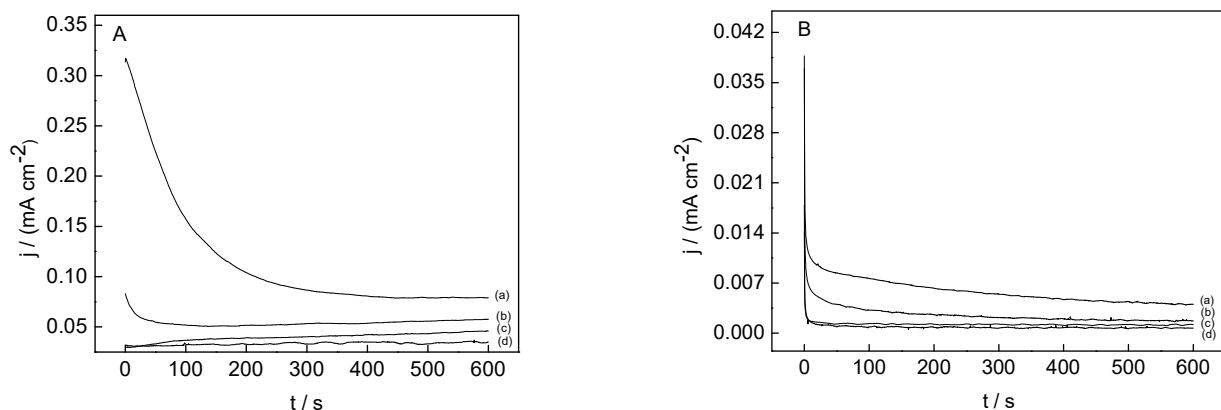
química e física <sup>[111]</sup>. O valor da constante de equilíbrio K para a reação de adsorção foi de 645,16 L mol<sup>-1</sup>, em meio aquoso, o que significou um valor de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  igual a -25,98 kJ mol<sup>-1</sup>. O valor negativo sugere que o acetato de linalila se adsorve de maneira espontânea na superfície do aço-carbono e este valor indica que essa adsorção é química e física.

A mesma estratégia foi aplicada em meio etanólico. Uma relação linear representando a isoterma de Langmuir foi observada como mostra a Figura 15B. O valor da constante de equilíbrio, para este meio, foi de 2807,40 L mol<sup>-1</sup>, enquanto que a energia livre de adsorção forneceu um valor de  $\Delta G_{ads}^{\circ} = -26,71$  kJ mol<sup>-1</sup>. O valor negativo indica que o acetato de linalila adsorve de maneira espontânea no aço carbono e, novamente, trata-se de uma adsorção mista do tipo química e física.

### 5.1.3 Cronoamperometria

Os experimentos cronoamperométricos foram realizados a fim de verificar a habilidade do acetato de linalila em inibir os processos anódicos do aço carbono durante a polarização no potencial de oxidação em ambos os meios. Dessa forma, tem-se um ensaio acelerado nas condições mais agressivas de processos anódicos destrutivos. Uma vez mais, o eletrodo de trabalho foi polarizado por 45 s em -0,9 V, em meio aquoso, e sem tempo de polarização em -1,2 V, em meio etanólico, a fim de obter a máxima adsorção. Após esse período, o potencial do eletrodo foi alterado para 0,0 V (Ag/AgCl) durante 600 s. Os valores de densidade de corrente associados com a eletrooxidação do aço carbono, em ambos os meios, foram registrados na ausência e presença de diferentes concentrações de ACL, como mostra a Figura 16.



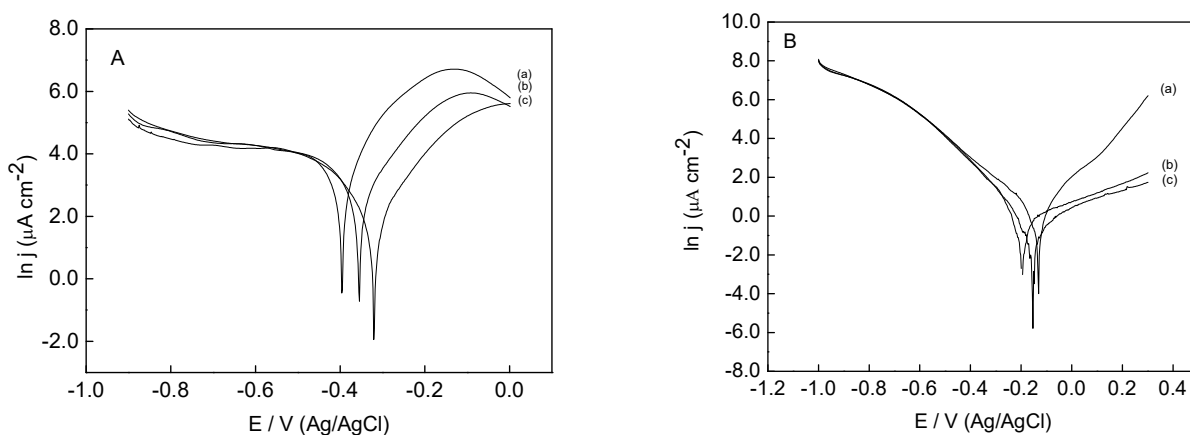


**Figura 16:** Curvas cronoamperométricas do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), registradas em 0,0 V (Ag/AgCl) durante 600 s na ausência (a) e presença de ACL 1,0 mmol L<sup>-1</sup> (b), 5,0 mmol L<sup>-1</sup> (c) e 10,0 mmol L<sup>-1</sup> (d).

Como pode ser observado, na ausência de inibidor os valores de densidade de corrente mantiveram-se estáveis durante o experimento (entre 300 e 600 s), sugerindo o processo de formação do óxido na superfície do eletrodo. Os valores de densidade de corrente, no entanto, diminuem significativamente, mesmo quando pequenas quantidades de acetato de linalila são adicionadas, mostrando uma interação estável entre a superfície do metal e o composto adsorvido. O inibidor, em quantidades significativamente menores que a água, consegue bloquear a reação anódica, mesmo em um potencial desfavorável a sua interação com a superfície do metal. A carga (Q), calculada a partir da integração da curva densidade de corrente x tempo de imersão, foi usada para determinar a eficiência de proteção do inibidor. Em meio aquoso, a presença de 1,0 mmol L<sup>-1</sup> fez com que a eficiência de proteção fosse de 52,8%. Já para 5,0 mmol L<sup>-1</sup> e 10,0 mmol L<sup>-1</sup> as eficiências de proteção foram de 65,4% e 71,0%, respectivamente. Em meio etanólico, os resultados foram 56,3%, 71,3% e 82,5% para as mesmas concentrações citadas anteriormente. Cabe salientar que este resultado foi obtido em um potencial (0,0 V) que não era o ideal para a adsorção do composto orgânico, além de ser um potencial favorável para uma eventual reação de oxidação do inibidor adsorvido.

### 5.1.4 Curvas de polarização

Estes experimentos foram realizados utilizando o mesmo procedimento descrito para os estudos de varredura potenciodinâmica. Anteriormente à varredura linear, o eletrodo foi polarizado durante o tempo de adsorção no potencial de adsorção ótimo. A velocidade de varredura para estes ensaios foi de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ . As medidas de Tafel na ausência e na presença de duas concentrações de inibidor, em ambos os meios, são apresentadas na Figura 17.



**Figura 17:** Curvas de Tafel do aço carbono em meio aquoso com  $\text{KNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (A) e em meio etanólico com cloreto de tetraetilamônio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (B), na ausência (a) e presença de ACL  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (b) e  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (c).

Analisando a Figura 17, fica claro que uma pequena quantidade de ACL fez com que as correntes anódicas diminuíssem, provavelmente devido à adsorção do composto orgânico nos sítios ativos da superfície do eletrodo, ao passo que as correntes catódicas não se alteraram em ambos os meios. Com isso, a dissolução do metal é retardada e os processos de eletrooxidação são desacelerados. Esses resultados confirmam que se trata de um inibidor anódico. Seguindo a mesma teoria que a ação inibidora pode ser atribuída à adsorção do acetato de linalila na superfície do metal, a fração da superfície recoberta por moléculas de inibidor adsorvidas ( $\theta$ ) pode ser determinada pela equação:

$$\theta = \left( 1 - \frac{j_{\text{corr}}^{\text{ACL}}}{j_{\text{corr}}^{\circ}} \right) \quad (22)$$

onde  $j_{\text{corr}}^{\circ}$  e  $j_{\text{corr}}^{\text{ACL}}$  são as densidades de corrente de corrosão na ausência e presença de inibidor, respectivamente, obtidas através da extrapolação dos declives das curvas catódica e anódica. A eficiência de inibição (E.I.) foi calculada a partir da equação:

$$\text{E.I.} = \theta \times 100 \quad (23)$$

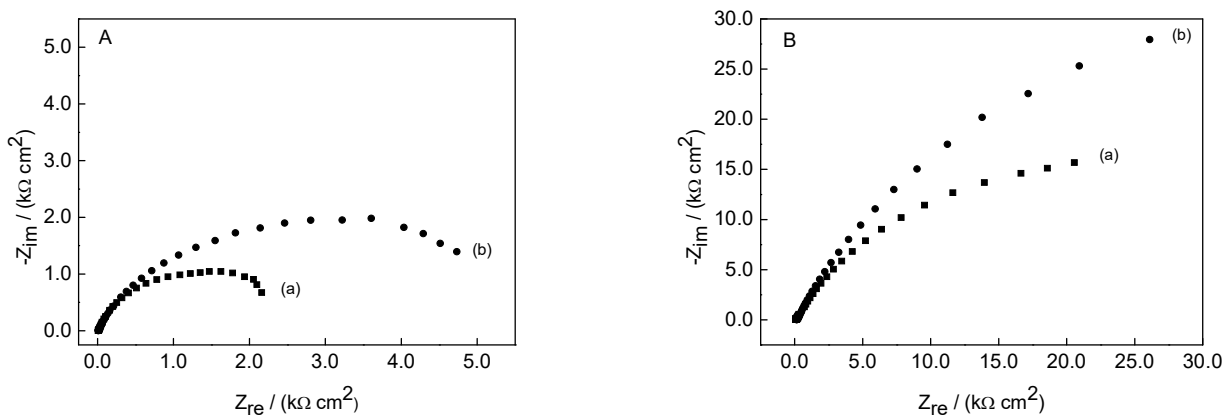
A Tabela III apresenta os parâmetros de Tafel tanto para o meio aquoso quanto para o meio etanólico. Pela análise dos dados, houve não só uma diminuição da densidade de corrente de corrosão, como também um deslocamento do potencial de corrosão para valores menos negativos, evidenciando, mais uma vez, a diminuição dos processos corrosivos do aço carbono em meio aquoso, na presença do acetato de linalila. Para o meio etanólico, não foi verificado um deslocamento do potencial de corrosão, porém percebeu-se a diminuição nos valores das densidades de corrente anódicas com o aumento da concentração de inibidor.

**Tabela III** - Parâmetros de Tafel retirados das curvas de polarização na ausência e presença de duas concentrações de acetato de linalila, em meio aquoso e etanólico

	$C_{ACL}$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$j_{corr}$ (μA cm <sup>-2</sup> )	$E_{corr}$ (V)	$\theta$	E.I.(%)
Meio aquoso	0	44,4	-0,396	---	---
	1,0	15,3	-0,355	0,7	65,6
	5,0	5,8	-0,320	0,9	86,9
Meio etanólico	0	1,1	-0,131	---	---
	1,0	0,9	-0,197	0,2	19,4
	5,0	0,5	-0,153	0,5	51,5

### 5.1.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Este estudo foi realizado em potencial de circuito aberto, após 30 min de imersão em ambos os meios. Os diagramas de Nyquist na ausência e presença de acetato de linalila 5,0 mmol L<sup>-1</sup> são apresentados na Figura 18.

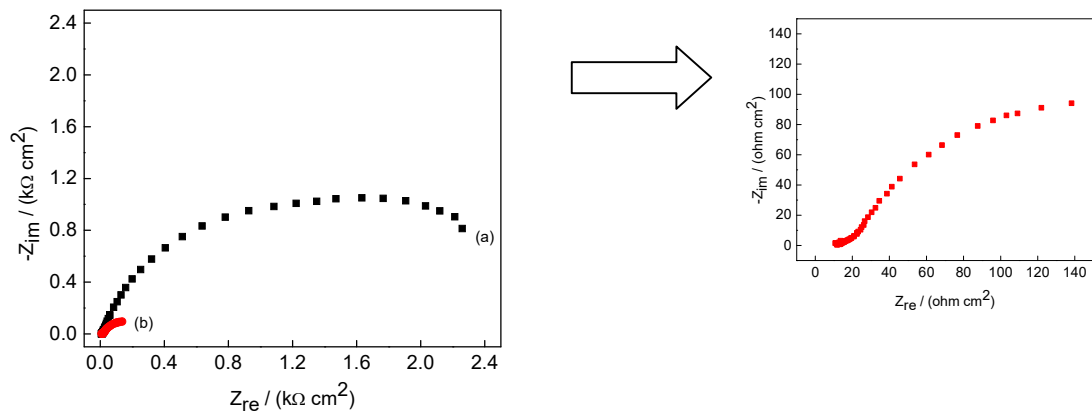


**Figura 18:** Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de ACL 5,0 mmol L<sup>-1</sup> (b), após 30 min de imersão.

Os resultados obtidos através das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que a resistência de polarização,  $R_p$ , aumentou com a adição de apenas 5,0 mmol L<sup>-1</sup> do composto orgânico. Em meio aquoso ela aumentou de 2,9 kΩ cm<sup>2</sup>, na ausência de inibidor, para 5,9 kΩ cm<sup>2</sup>. Em meio etanólico, o aumento foi de 42,1 kΩ cm<sup>2</sup> para 87,9 kΩ cm<sup>2</sup>. Este efeito sugere um aumento na resistência à corrosão, atribuído às moléculas adsorvidas na superfície do eletrodo, em concordância com os resultados obtidos através das demais técnicas eletroquímicas. O valor da capacitância total,  $C_t$ , diminuiu na presença do inibidor. Esta diminuição nos valores de capacitância e o aumento nos valores de resistência podem ser devido à gradual troca das moléculas de água pelas moléculas de acetato de linalila adsorvidas na superfície do metal.

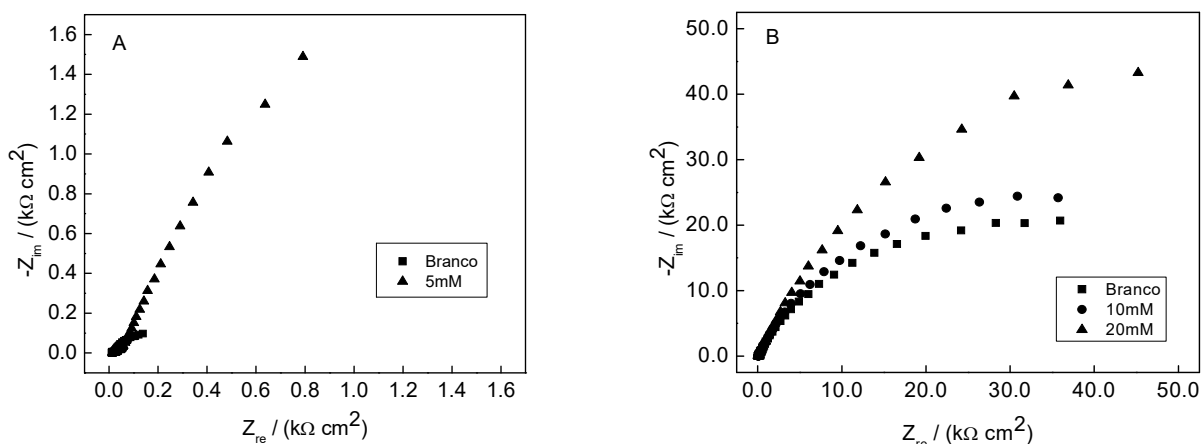
Ensaio de impedância em um tempo de imersão maior também foram realizados, afim de confirmar, mais uma vez, a atuação do ACL como inibidor de corrosão do aço carbono, mesmo em uma condição mais agressiva. Primeiramente, são comparados os diagramas de

Nyquist após 30 min e sete dias de imersão, em meio aquoso e na ausência de inibidor. A Figura 19 evidencia uma diminuição drástica do diâmetro do arco capacitivo após sete dias de imersão, bem como da resistência de polarização, tratando-se, portanto, de uma situação cuja agressividade é maior. A  $R_p$  após 30 min de imersão foi de  $2,9 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , ao passo que após sete dias de imersão esse valor caiu uma ordem de grandeza, passando para  $0,3 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ . Para o meio etanólico, não houve alterações significativas nos perfis dos diagramas.



**Figura 19:** Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso na ausência de inibidor após 30 min de imersão (a) e após sete dias de imersão (b).

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos na presença de inibidor, tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico. Percebe-se que mesmo com um tempo de imersão de sete dias o composto orgânico consegue se adsorver a superfície do metal e ali permanecer.



**Figura 20:** Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), após sete dias de imersão.

Em meio aquoso, a resistência de polarização passou de  $0,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , na ausência de inibidor, para  $8,7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  na presença de  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Outra constatação foi o deslocamento do potencial de circuito aberto para valores menos negativos, passando de  $-0,25 \text{ V}$  para  $-0,09 \text{ V}$  (Ag/AgCl), em conformidade com o que foi obtido pelas demais técnicas eletroquímicas. Em meio etanólico, observou-se o mesmo comportamento. A  $R_p$  aumentou de  $62,0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , na ausência de inibidor, para  $72,0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  e  $121,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  na presença de  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente. O potencial de circuito aberto foi deslocado de  $-0,08 \text{ V}$ , na ausência de inibidor, para  $-0,07 \text{ V}$  e  $-0,03 \text{ V}$  (Ag/AgCl), nas mesmas concentrações citadas anteriormente.

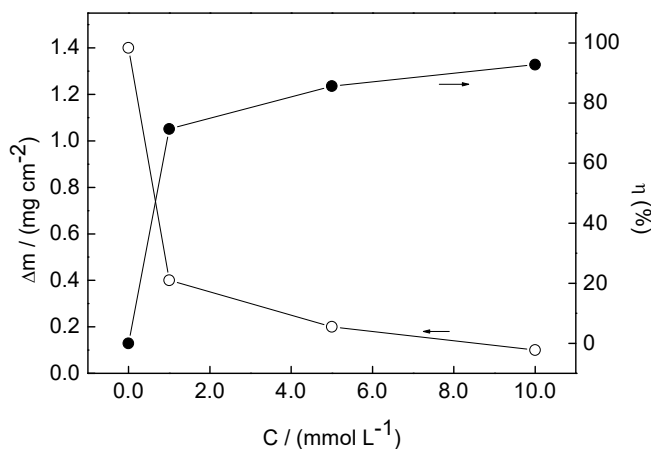
### 5.1.6 Medidas de perda de massa

Os experimentos eletroquímicos foram conclusivos do ponto de vista da interação entre o metal e o acetato de linalila e, mais ainda, se avaliarmos do ponto de vista da inibição dos processos eletrooxidativos do metal. As medidas de perda de massa foram realizadas com o propósito de confirmar a eficiência de inibição do composto orgânico como inibidor de corrosão do aço carbono em meio aquoso e etanólico. A estratégia implementada consistiu em utilizar peças quadradas do metal ( $1,0 \times 1,0 \times 0,1 \text{ cm}$ ) totalmente imersas em  $50 \text{ mL}$  das soluções. Nestes

experimentos, não houve a necessidade de adicionar eletrólito suporte ao meio. O mesmo tratamento descrito na seção experimental foi aplicado a esses corpos de prova. O tempo de imersão foi de 24 h à temperatura ambiente para o meio aquoso. Os valores de perda de massa foram usados para calcular a eficiência de proteção ( $\eta$ ) conforme a equação:

$$\eta\% = (1 - \Delta m / \Delta m^0) \times 100 \quad (25)$$

onde  $\Delta m$  e  $\Delta m^0$  são as variações de perda de massa das amostras com e sem inibidor, respectivamente. A Figura 21 apresenta o gráfico da variação de perda de massa ( $\Delta m$ ) e da eficiência de proteção de diferentes concentrações de acetato de linalila na inibição da corrosão do aço carbono em meio aquoso.

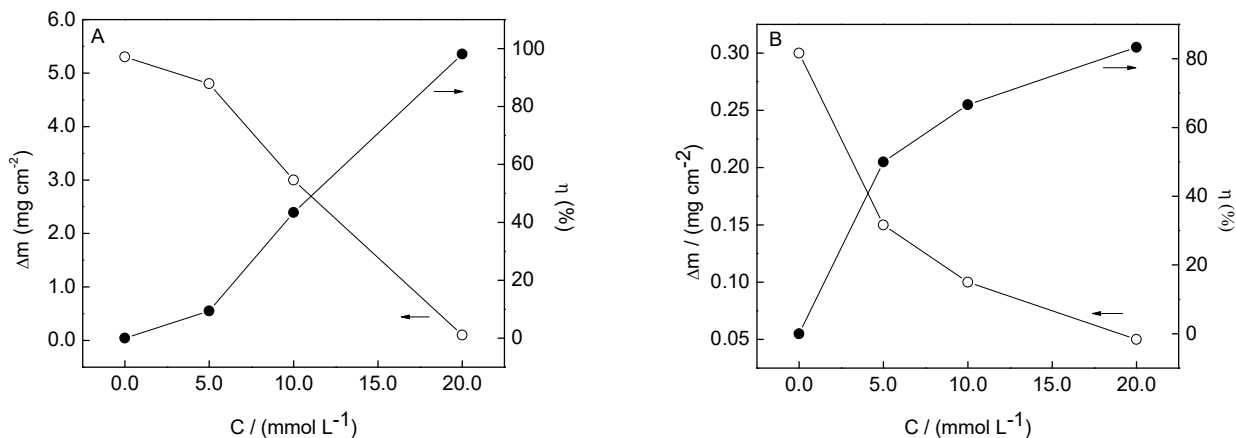


**Figura 21:** Eficiência de proteção  $\eta\%$  (●) e variação da perda de massa (○) do ACL em relação à corrosão do aço carbono após 24 h de imersão em meio aquoso.

Como observado, a eficiência de proteção foi de 71,4% na presença de apenas 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 85,7% para 5,0 mmol L<sup>-1</sup> e 92,8% quando 10,0 mmol L<sup>-1</sup> de ACL foram adicionados à solução aquosa. Em meio etanólico, não houve perda de massa significativa para o tempo mencionado (24h). Esse comportamento repetiu-se com os demais compostos orgânicos testados, como será mostrado no decorrer deste trabalho. Optou-se, então, por realizar novos experimentos com um tempo maior de imersão. A Figura 22 apresenta os resultados de perda de massa e



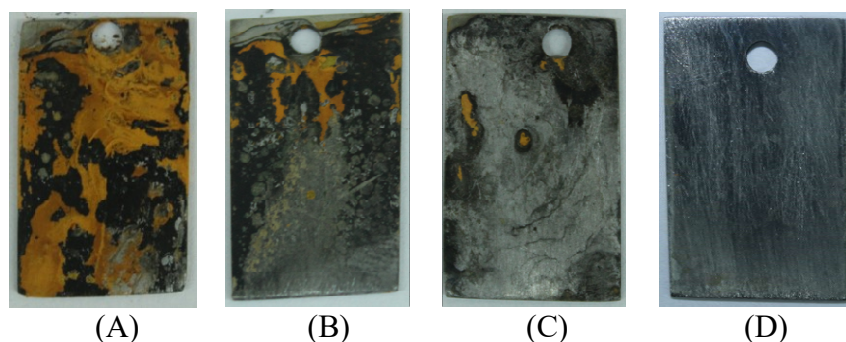
eficiência de proteção do acetato de linalila sobre o eletrodo de aço carbono, tanto para o meio aquoso quanto para o meio etanólico, após sete dias de imersão.



**Figura 22:** Eficiência de proteção  $\eta\%$  (●) e variação da perda de massa (o) do ACL em relação à corrosão do aço carbono após sete dias de imersão em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B) à temperatura ambiente.

Analisando a Figura 22, pode-se perceber que a eficiência de inibição atinge valores iguais a 98,1% em meio aquoso e 83,3% em meio etanólico, quando 20,0 mmol L<sup>-1</sup> de ACL são adicionados à solução de estudo. Cabe salientar a importância desse resultado, uma vez que nos ensaios de perda de massa não há nenhuma adsorção prévia em um potencial específico.

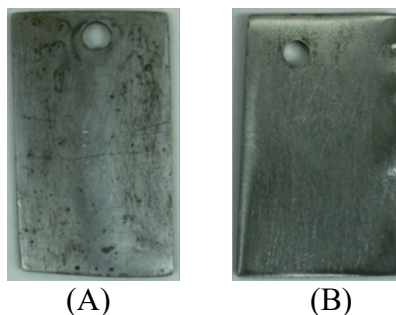
Com a finalidade de tentar avaliar melhor o aspecto físico dos corpos de prova ao término dos ensaios de perda de massa, foram feitos registros fotográficos. A Figura 23 apresenta quatro fotografias de corpos de prova após sete dias de imersão em meio aquoso.



**Figura 23:** Fotografias dos corpos de prova, registradas após sete dias de imersão em meio aquoso, na ausência de inibidor (A) e na presença de ACL 5,0 mM (B), 10,0 mM (C) e 20,0 mM (D).

É inequívoca a redução dos processos corrosivos quando o metal encontra-se na presença do inibidor. Na imagem (A), registrada na ausência de inibidor, pode-se perceber a presença de uma grande quantidade de produto de corrosão. À medida que a concentração de inibidor aumenta na solução, essas manchas típicas de peça corroída diminuem até cessar completamente com a presença de ACL 20,0 mmol L<sup>-1</sup>.

A mesma estratégia de comprovação visual da atuação do inibidor de corrosão também foi realizada em meio etanólico, após sete dias de imersão. Nesses ensaios, no entanto, não é muito visível a atuação do composto orgânico, visto que o meio etanólico não é tão agressivo como o meio aquoso, no entanto foi possível reparar a presença de pites, que são corrosões localizadas/pontuais, na ausência de inibidor. A Figura 24 mostra dois corpos de prova, na ausência e na presença de ACL 20,0 mmol L<sup>-1</sup>.



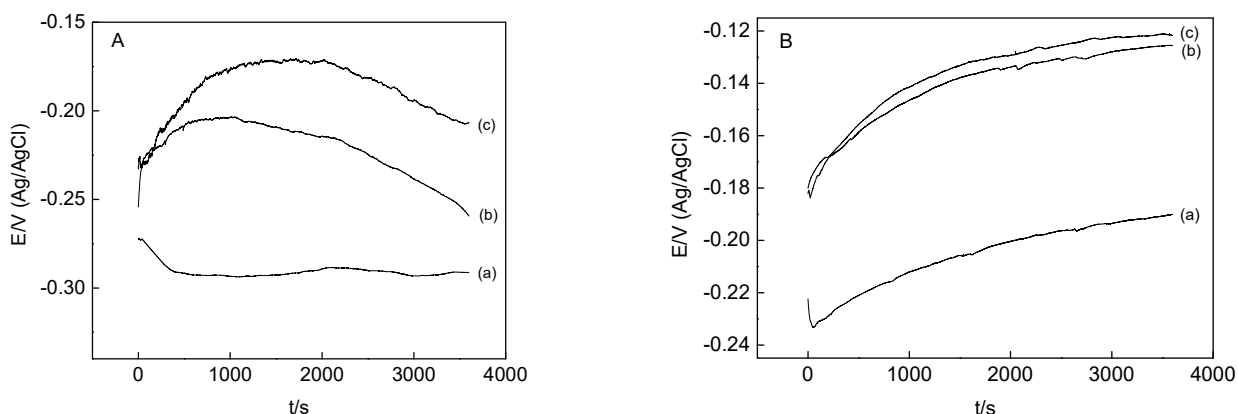
**Figura 24:** Fotografias dos corpos de prova, registradas após sete dias de imersão em meio etanólico, na ausência de inibidor (A) e na presença de ACL 20,0 mmol L<sup>-1</sup> (B).

As fotografias revelam, em contrapartida, uma sensível diminuição do número de pites observados na superfície da peça, na presença de  $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de inibidor. Nos experimentos eletroquímicos esse tipo de corrosão não ficou evidente, devido à escolha do intervalo de varredura. A inibição de um processo de corrosão localizado tão perigoso permite prever aplicações imediatas deste composto com este propósito.

## 5.2 RESULTADOS OBTIDOS NA PRESENÇA DE MENTOL

### 5.2.1 Estudos potenciométricos

Seguindo a mesma estratégia adotada no estudo do acetato de linalila, a primeira medida eletroquímica realizada foi a potenciometria. A Figura 25 apresenta os resultados do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão na ausência e presença de duas concentrações de mentol. Igualmente ao que foi observado no estudo do primeiro inibidor (Figura 9), houve um deslocamento dos potenciais para valores menos negativos na presença do mentol, tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico.



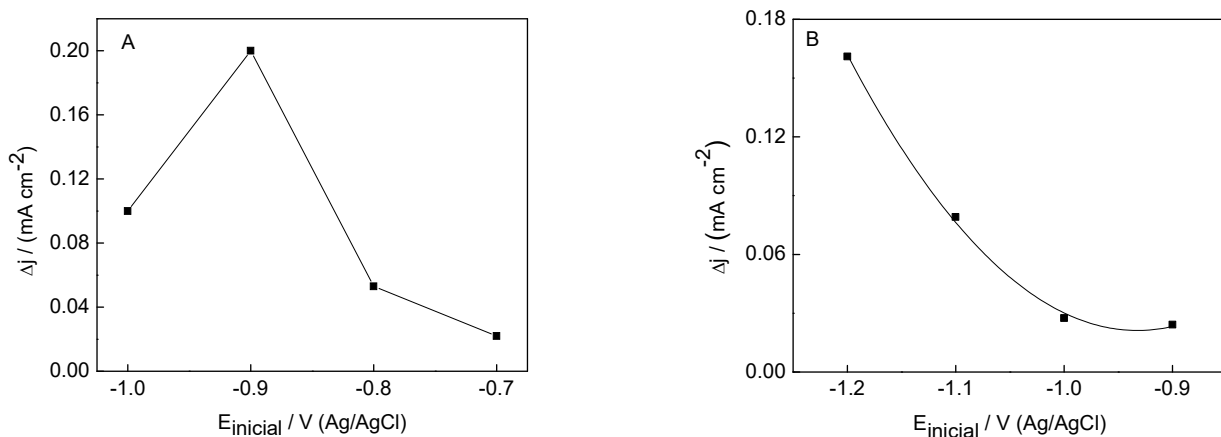
**Figura 25:** Potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de mentol 5,0 mmol L<sup>-1</sup> (b) e 10,0 mmol L<sup>-1</sup> (c).

Os mesmos comentários apresentados para a análise da Figura 9 correspondente ao acetato de linalila se aplicam a esta Figura e, portanto, a este inibidor. Mais uma vez, podemos afirmar tratar-se de um inibidor anódico.

### 5.2.2 Ensaios por varreduras potenciodinâmicas

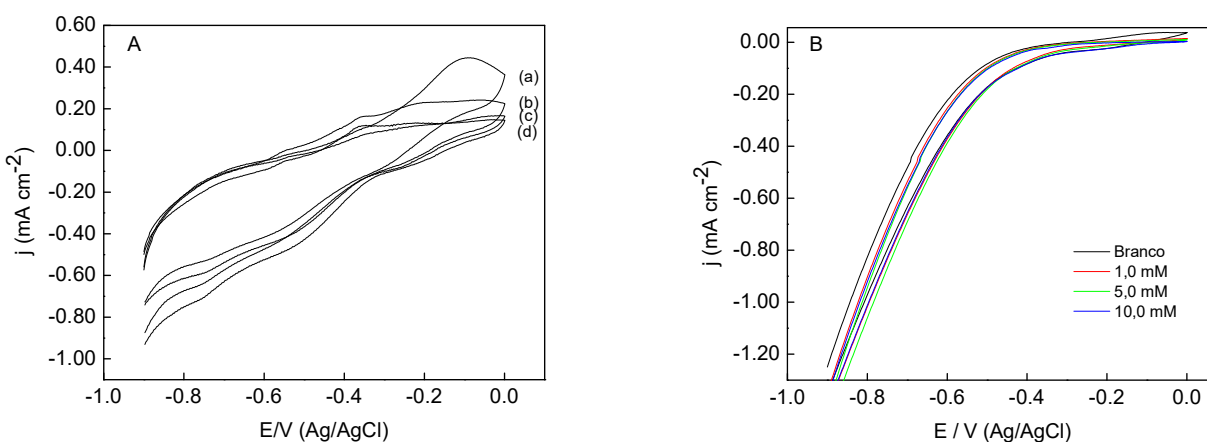
Novamente, a estratégia consistiu em adsorver o mentol na superfície do metal em um potencial específico, seguida de uma varredura de potencial na direção anódica para verificar o

efeito da presença dessa espécie sobre os processos oxidativos. O potencial de adsorção ótimo em meio aquoso foi encontrado em  $-0,9\text{ V}$  e em meio etanólico foi em  $-1,2\text{ V}$ , conforme mostra a Figura 26. O tempo de adsorção no qual houve maior interação entre o inibidor e a superfície metálica foi de  $90\text{ s}$  para ambos os meios.



**Figura 26:** Variação da densidade de corrente coletada em  $0,0\text{ V}$ , registradas na ausência e presença de mentol  $1,0\text{ mmol L}^{-1}$  em função do potencial inicial.

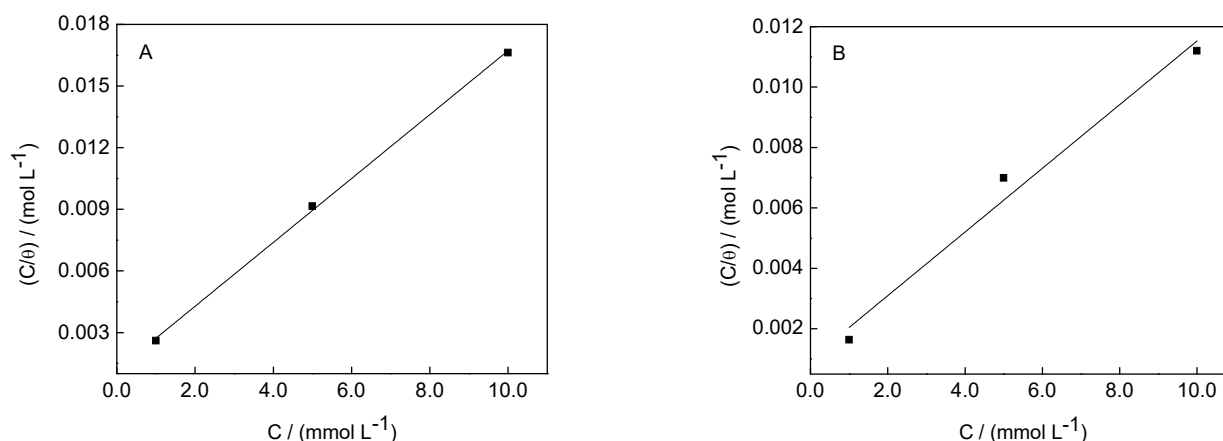
Após a determinação do potencial e tempo de adsorção, fez-se um estudo do efeito da concentração de mentol nas soluções de trabalho. A Figura 27 apresenta os gráficos na ausência e presença de diferentes concentrações de mentol, em meio aquoso e etanólico.



**Figura 27:** Voltametria potenciodinâmica em solução aquosa  $\text{KNO}_3$   $0,10\text{ mol L}^{-1}$  (A) e em meio etanólico contendo cloreto de tetraetilamônio  $0,10\text{ mol L}^{-1}$  (B), na ausência (a) e presença de mentol  $1,0\text{ mmol L}^{-1}$  (b),  $5,0\text{ mmol L}^{-1}$  (c) e  $10,0\text{ mmol L}^{-1}$  (d).

Analisando a Figura 27, percebe-se uma significativa diminuição nos valores das densidades de corrente, coletadas no potencial anódico máximo, à medida que aumenta a quantidade de mentol adicionada à solução, tanto para o meio aquoso quanto para o meio etanólico. A eficiência de proteção ( $\eta$ ), determinada pela equação 17, em meio aquoso, foi de 38,3% para 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, 54,5% para 5,0 mmol L<sup>-1</sup> e 60,1% quando 10,0 mmol L<sup>-1</sup> de mentol foram adicionados à solução. Em meio etanólico, a eficiência de proteção foi de 61,2%, 71,5% e 89,3% para as mesmas concentrações de inibidor, respectivamente.

A variação do grau de recobrimento ( $\theta$ ) de acordo com a concentração do inibidor utilizada indica a isoterma de adsorção que descreve o sistema. Seguindo o mesmo procedimento utilizado no meio contendo acetato de linalila, procedeu-se a determinação do valor da energia livre de adsorção de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) do mentol sobre a superfície metálica, em meio aquoso e etanólico. O gráfico obtido é apresentado na Figura 28.



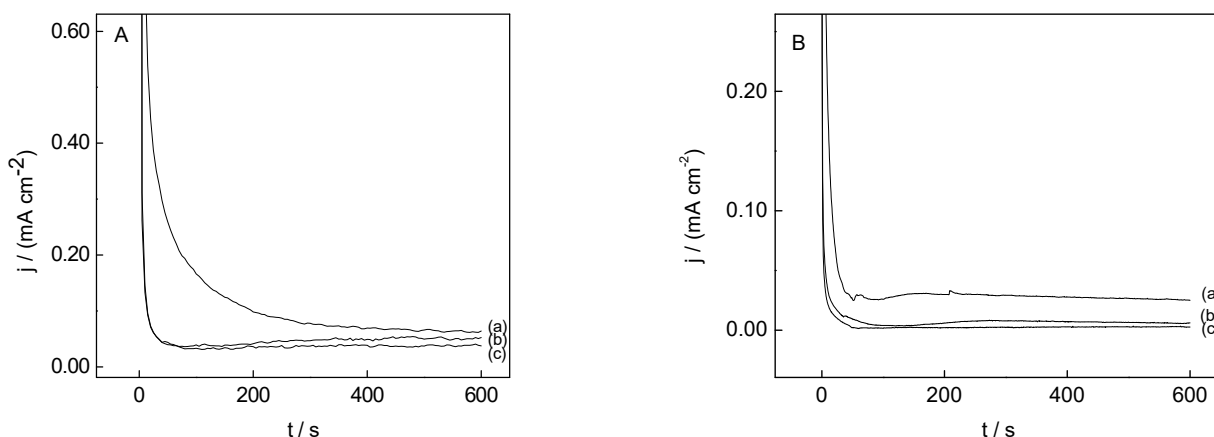
**Figura 28:** Isotherma de adsorção de Langmuir determinada por varredura potenciodinâmica através das concentrações de mentol (1,0; 5,0 e 10,0 mmol L<sup>-1</sup>) em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B).

O fator de correlação linear encontrado foi de 0,9987 em meio aquoso e 0,9646 em meio etanólico. A linearidade dos parâmetros confrontados permitiu que a constante de equilíbrio K fosse determinada a partir dos dados experimentais. Esta apresentou um valor de 854,7 L mol<sup>-1</sup>, em meio aquoso, e 1011,5 L mol<sup>-1</sup>, em meio etanólico. Por conseguinte, os valores da energia livre de adsorção de Gibbs do mentol em aço carbono foram -26,68 kJ mol<sup>-1</sup>, em meio aquoso, e

-24,18 kJ mol<sup>-1</sup> em meio etanólico. O mesmo comentário sobre a existência de um processo de adsorção misto, ou seja, químico e físico, também se aplica a este inibidor e sua interação com o eletrodo.

### 5.2.3 Cronoamperometria

Nesta técnica eletroquímica, o eletrodo de trabalho é polarizado durante 90 s no potencial de adsorção ótimo. Em seguida, o potencial do eletrodo é deslocado para um valor anódico (0,0 V) suficiente para induzir a sua eletrooxidação e mantido durante o tempo de ensaio (600 s). Cabe salientar, mais uma vez, que o potencial anódico utilizado para o registro da corrente não é o favorável à adsorção do mentol. Os perfis das curvas densidade de corrente x tempo são apresentados na Figura 29.



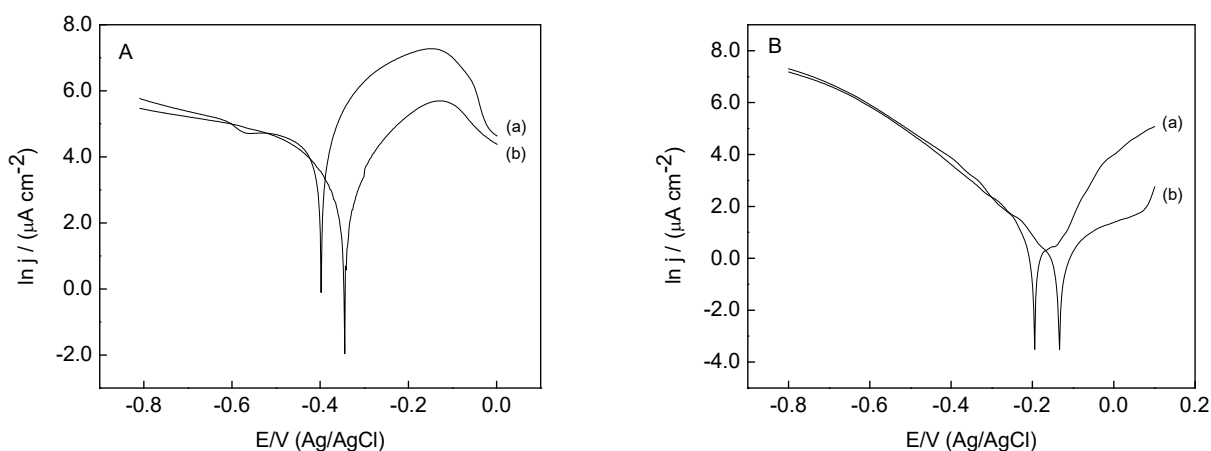
**Figura 29:** Curvas cronoamperométricas do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), registradas em 0,0 V (Ag/AgCl) durante 600 s na ausência (a) e presença de mentol 1,0 mmol L<sup>-1</sup> (b) e 5,0 mmol L<sup>-1</sup> (c).

Pela análise da Figura 29, pode-se perceber uma diminuição nos valores da carga de oxidação (Q) obtida pela integração da curva  $j(t)$ , na presença de mentol em ambos os meios. A redução nos valores das cargas de oxidação do aço carbono foi de 65,3% em meio aquoso e 88,2% em meio etanólico, quando 5,0 mmol L<sup>-1</sup> estavam presentes no meio. Essa diminuição

demonstra a ação inibidora do mentol nos processos de dissolução do metal, nos meios estudados.

### 5.2.4 Curvas de polarização

O efeito inibidor do composto orgânico sobre os processos de eletrooxidação do eletrodo de aço carbono também foi identificado pelas curvas de Tafel. Nas medidas apresentadas a seguir (Figura 30), foram realizadas varreduras lineares a uma velocidade de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ , após o eletrodo ter sido polarizado durante 90 s no potencial de adsorção de modo a favorecer a interação entre o mentol e a superfície do metal.



**Figura 30:** Curvas de Tafel do aço carbono em meio aquoso com  $\text{KNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (A) e em meio etanólico com  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  cloreto de tetraetilamônio (B), na ausência (a) e presença de mentol  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (b).

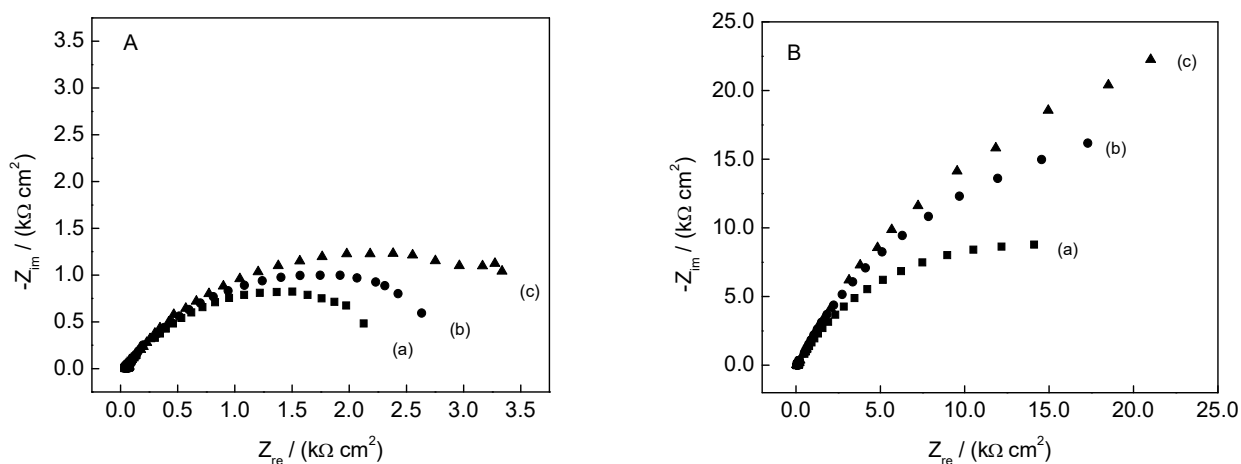
Analisando a Figura 30, nota-se que o mentol presente no meio fez com que os valores das densidades de corrente anódicas diminuíssem em uma larga faixa de potencial. Além disso, pode-se verificar o deslocamento do potencial de corrosão para valores menos negativos. Em meio aquoso, o potencial de corrosão foi deslocado de  $-0,4 \text{ V}$ , na ausência de inibidor, para  $-0,3 \text{ V}$  na presença de  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de mentol. Outras importantes constatações foram que a densidade da corrente de corrosão diminuiu de  $79,0 \mu\text{A cm}^{-2}$  para  $30,0 \mu\text{A cm}^{-2}$  e a resistência à polarização aumentou de  $0,6 \text{ k}\Omega$  para  $0,8 \text{ k}\Omega$ . O meio etanólico também apresentou resultados



indicando a inibição dos processos corrosivos sobre o eletrodo de aço carbono. O potencial de corrosão deslocou-se de  $-0,19$  V para  $-0,13$  V, ao passo que a densidade de corrente de corrosão diminuiu de  $3,5 \mu\text{A cm}^{-2}$  para  $0,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Assim como foi verificado em meio aquoso, a resistência à polarização também aumentou passando de  $3,8 \text{ k}\Omega$  para  $9,0 \text{ k}\Omega$  na presença do inibidor.

### 5.2.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Esta técnica proporcionou a obtenção de informações sobre as constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces do eletrodo, bem como da resistência de polarização e da capacitância do óxido. A Figura 31 apresenta os diagramas de Nyquist em meio aquoso (Fig. 31A) e em meio etanólico (Fig. 31B), na ausência e presença de duas concentrações de mentol, após um tempo de imersão de 30 minutos na solução de trabalho. Os diagramas foram obtidos no potencial de circuito aberto, no intervalo de frequência que variou de 100 kHz a 10 mHz e com amplitude do potencial igual a 10 mV.

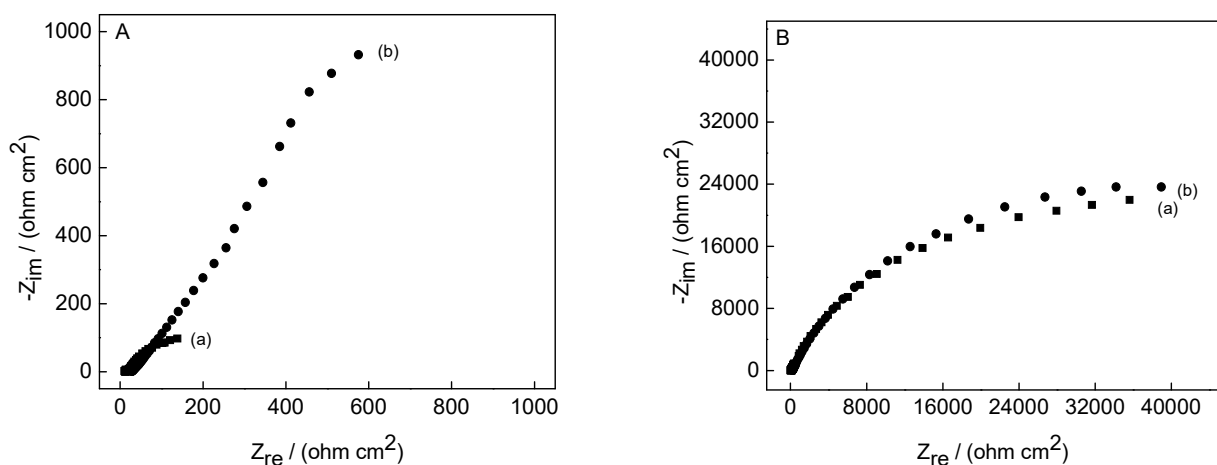


**Figura 31:** Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de mentol  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (b) e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (c), após 30 min de imersão.

Com o aumento da concentração de mentol, ocorreu o aumento tanto do arco capacitivo quanto da resistência de polarização ( $R_p$ ). Em meio aquoso, esta resistência passou de 0,5  $k\Omega cm^2$ , na ausência de inibidor, para 0,6  $k\Omega cm^2$  na presença de 5,0  $mmol L^{-1}$  e 0,8  $k\Omega cm^2$  na presença de 10,0  $mmol L^{-1}$ , comprovando, mais uma vez, a presença do mentol na estrutura do óxido. A capacitância total do sistema também foi determinada. Na ausência de inibidor, seu valor foi de 6,2  $mF cm^{-2}$ . Na presença de 5,0  $mmol L^{-1}$  de mentol, o valor da capacitância diminuiu para 3,9  $mF cm^{-2}$  e posteriormente para 2,9  $mF cm^{-2}$  na presença de 10,0  $mmol L^{-1}$ .

Em meio etanólico o mesmo comportamento de aumento dos valores de  $R_p$  e diminuição dos valores de  $C_t$  se repetiu. A resistência de polarização registrou um valor de 26,13  $k\Omega cm^2$  na ausência de mentol, ao passo que na presença de 5,0  $mmol L^{-1}$  houve um aumento para 50,00  $k\Omega cm^2$ . Quando 10,0  $mmol L^{-1}$  foram adicionados ao meio, esse valor, mais uma vez, aumentou para 79,1  $k\Omega cm^2$ . Os valores de capacitância diminuíram de 60,9  $mF cm^{-2}$  para 31,8  $mF cm^{-2}$  e, por fim, para 20,1  $mF cm^{-2}$  nas mesmas concentrações mencionadas anteriormente. A diminuição nos valores de  $C_t$  e o aumento nos valores de  $R_p$  podem ser devidos à substituição gradual das moléculas de água e etanol pelas moléculas do mentol adsorvidas na superfície do aço carbono.

Ensaio de impedância com períodos mais longos de imersão, em potencial de circuito aberto, também foram realizados. Aproveitando os mesmos corpos de prova que foram utilizados para as medidas de perda de massa após sete dias de imersão, que serão mostrados a seguir, deu-se seguimento a esse estudo, com a finalidade de confirmar a atuação do mentol como inibidor de corrosão do aço carbono, mesmo em uma condição mais hostil. A Figura 32 apresenta os diagramas de Nyquist para o aço carbono, em meio aquoso (Fig. 32A) e em meio etanólico (Fig. 32B), na ausência e presença de mentol, após sete dias de imersão.



**Figura 32:** Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de mentol  $5,0\text{mmol L}^{-1}$  (b), após sete dias de imersão.

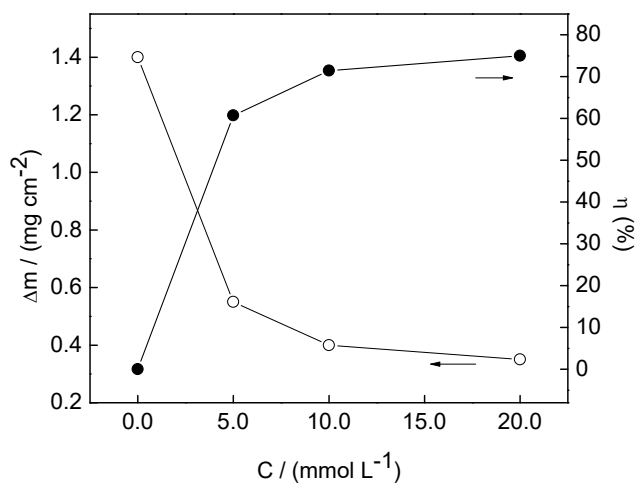
Pela análise dos diagramas de Nyquist em meio aquoso, fica claro o aumento do arco capacitivo quando  $5,0\text{ mmol L}^{-1}$  de mentol são adicionados à solução. A resistência de polarização aumentou de  $0,3\text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , na ausência de inibidor, para  $4,7\text{ k}\Omega\text{cm}^2$  na presença do composto orgânico. Já a capacitância total diminuiu de  $12,3\text{ mFcm}^{-2}$  para  $2,7\text{ mFcm}^{-2}$  na presença de inibidor. Por fim, o potencial de circuito aberto deslocou para valores menos negativos, igualmente ao que foi observado nos experimentos de potenciometria e por curvas de polarização. Na ausência de mentol, o valor registrado foi de  $-0,25\text{ V (Ag/AgCl)}$ , ao passo que na presença do composto orgânico esse valor foi de  $-0,11\text{ V (Ag/AgCl)}$ .

Em meio etanólico, curiosamente, não houve alterações significativas no perfil do diagrama de Nyquist na presença de inibidor comparado àquele obtido na ausência de mentol. O potencial de circuito aberto permaneceu em torno do mesmo valor registrado na ausência de mentol, igual a  $-0,08\text{ V (Ag/AgCl)}$ .

### 5.2.6 Medidas de perda de massa

Os ensaios de perda de massa seguiram o mesmo procedimento descrito anteriormente no item 5.1.6. A taxa de corrosão do aço carbono foi acompanhada pesando os corpos de prova

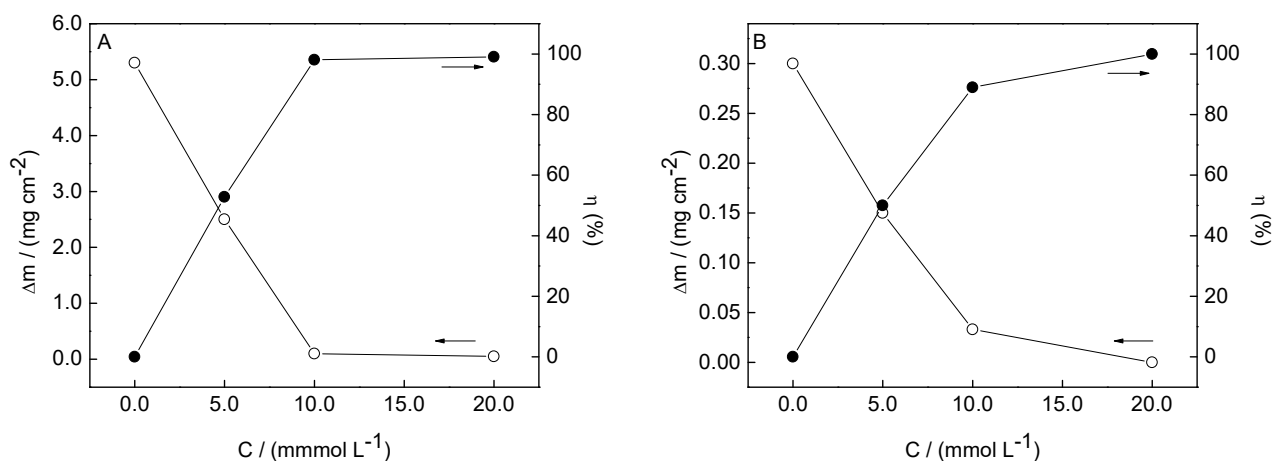
antes de permanecerem imersos nas soluções sem e com inibidor por 24 h e pesando novamente ao término desse período, em meio aquoso. Os procedimentos foram realizados em triplicata e o resultado é a média dos valores encontrados. A Figura 33 apresenta os resultados de variação da perda de massa e eficiência de proteção em função da concentração de inibidor em meio aquoso após 24 h de imersão.



**Figura 33:** Eficiência de proteção  $\eta\%$  (●) e variação da perda de massa (○) do mentol em relação à corrosão do aço carbono após 24 h de imersão em meio aquoso à temperatura ambiente.

Como observado na Figura 33, a eficiência de proteção atingiu valores próximos de 80,0% na presença de 20,0 mmol L<sup>-1</sup> de mentol em meio aquoso. Esse valor é bastante significativo se levarmos em conta que nestes ensaios não há o processo de adsorção prévia das moléculas do inibidor sobre a superfície do metal, encontrado nas técnicas eletroquímicas.

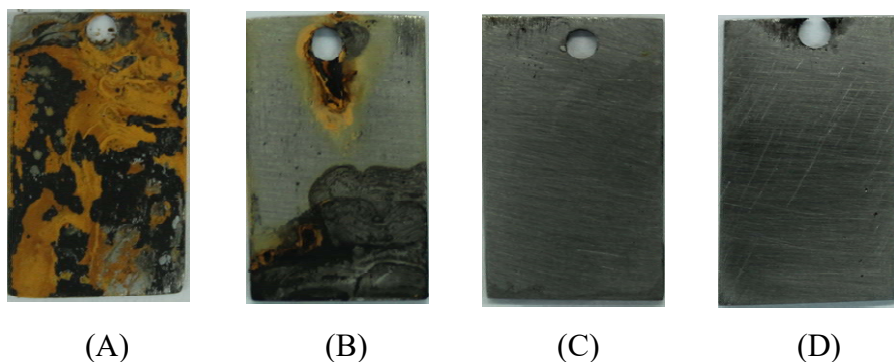
Para o meio etanólico, novamente foi necessário um tempo maior, para que se percebessem variações de massa significativas. Por esse motivo, realizaram-se experimentos após sete dias de imersão tanto para o meio etanólico quanto para o meio aquoso, afim de uma melhor comparação, na ausência e presença de três diferentes concentrações de mentol. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 34.



**Figura 34:** Eficiência de proteção  $\eta$ % (●) e variação da perda de massa (○) do mentol em relação à corrosão do aço carbono após sete dias de imersão em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B) à temperatura ambiente.

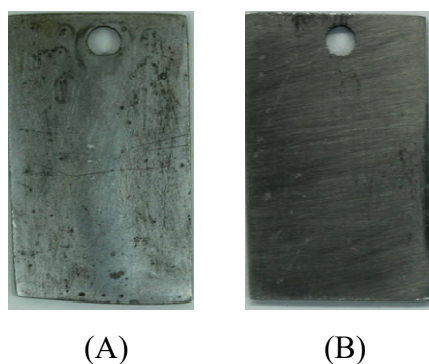
Analisando a Figura 34, percebe-se, claramente, que o mentol conseguiu inibir a corrosão do aço carbono em ambos os meios. Com a adição de apenas 5,0 mmol L<sup>-1</sup> de mentol, a eficiência de proteção já atingia valores próximos a 50,0%, tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico. A partir da adição de 10,0 mmol L<sup>-1</sup> do composto orgânico praticamente não se percebem perdas de massa significativas. Esses resultados são de extrema importância, uma vez que refletem um comportamento mais próximo da realidade, sem necessidade de adsorção prévia e em ambientes sem a adição de eletrólitos suportes.

Os mesmos corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa após sete dias de imersão nas soluções de trabalho, na ausência de inibidor e na presença de três concentrações de mentol, foram fotografados para a comprovação visual do processo de inibição da corrosão. A Figura 35 apresenta as fotografias de quatro corpos de prova registradas após imersão em meio aquoso. As imagens reforçam os resultados obtidos pelos ensaios de perda de massa, assim como pelas técnicas eletroquímicas.



**Figura 35:** Fotografias dos corpos de prova, registradas após sete dias de imersão em meio aquoso, na ausência de inibidor (A) e na presença de mentol 5,0 mM (B), 10,0 mM (C) e 20,0 mM (D).

Em meio etanólico, também foram realizados registros fotográficos. A Figura 36 compara dois corpos de prova, na ausência e na presença de mentol 5,0 mmol L<sup>-1</sup>. Como já foi dito para o meio contendo ACL (Fig. 24), devido ao fato deste ambiente ser menos agressivo que o aquoso, a comprovação visual fica comprometida. Isso ocorre porque o próprio corpo de prova na ausência de inibidor não apresenta a formação de produtos de corrosão de maneira muito visível, o que pode ser justificado pela perda de massa de apenas 0,3 mg. Diante desse fato, optou-se por mostrar os registros fotográficos apenas em meio aquoso para os próximos dois compostos orgânicos testados: limoneno e pulegona.



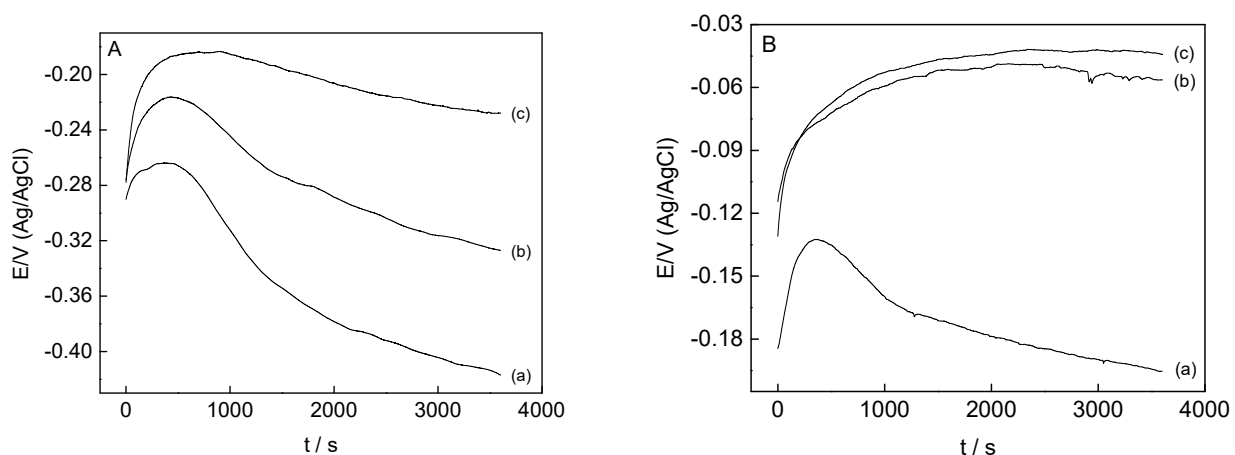
**Figura 36:** Fotografias dos corpos de prova, registradas após sete dias de imersão em meio etanólico, na ausência de inibidor (A) e na presença de mentol 5,0 mM (B).

### 5.3 RESULTADOS OBTIDOS NA PRESENÇA DE LIMONENO

O terceiro composto orgânico testado como inibidor de corrosão para o aço carbono em meio aquoso e em meio etanólico foi o limoneno. Os dados obtidos através de técnicas eletroquímicas, bem como por medidas de perda de massa e comprovação visual são apresentados abaixo.

#### 5.3.1 Estudos potenciométricos

Foi estudada a variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do eletrodo de aço carbono na ausência e presença de duas concentrações de limoneno em meio aquoso e etanólico. A Figura 37 apresenta os resultados.



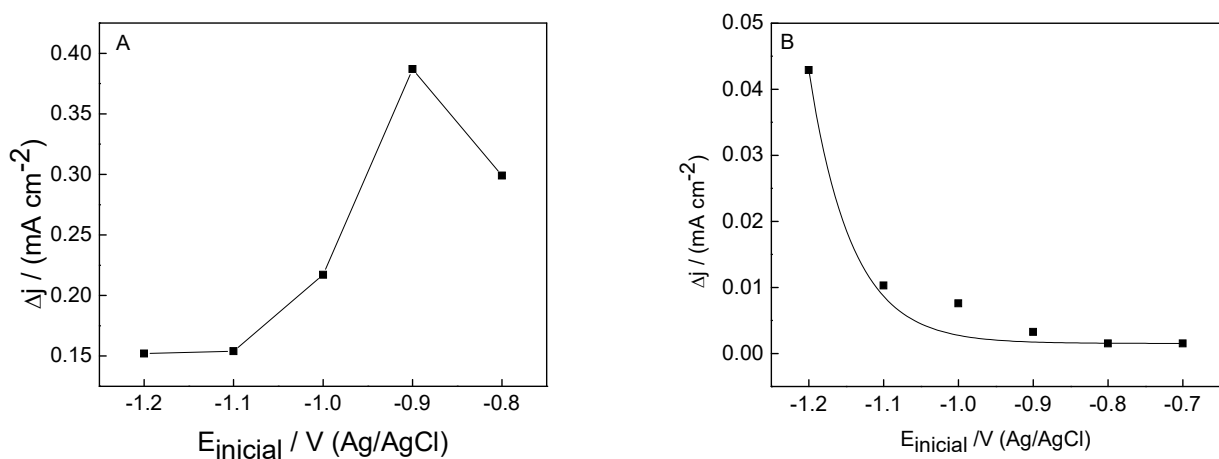
**Figura 37:** Potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e na presença de limoneno 5,0 mmol L<sup>-1</sup> (b) e 10,0 mmol L<sup>-1</sup> (c).

Analisando a Figura 37, nota-se um claro deslocamento do potencial de circuito aberto para valores menos negativos, em ambos os meios, na presença de limoneno. Esse comportamento permite-nos concluir que se trata de um inibidor anódico.

### 5.3.2 Ensaios por varredura potenciodinâmicas

#### a) Potencial de adsorção

O primeiro estudo por varredura potenciodinâmica foi para definir qual seria o intervalo de potencial a ser utilizado. Para isso, utilizou-se a mesma estratégia aplicada nos primeiros dois inibidores, a fim de definir o potencial inicial ótimo de adsorção. A Figura 38 apresenta os gráficos de variação de densidade de corrente x potencial inicial, para o meio aquoso e para o meio etanólico.



**Figura 38:** Variação da densidade de corrente coletada em 0,0 V, registradas sem e com inibidor  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em função do potencial inicial, em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B).

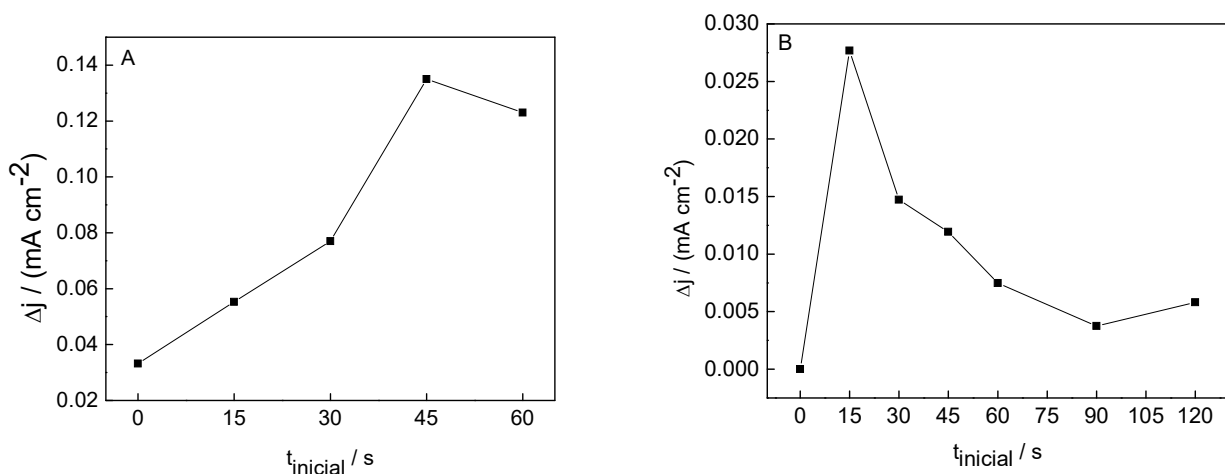
Pela análise da Figura acima, percebe-se que, mais uma vez, o melhor potencial para a adsorção do limoneno ocorre em  $-0,90 \text{ V (Ag/AgCl)}$ , em meio aquoso, e em  $-1,20 \text{ V (Ag/AgCl)}$  em meio etanólico. Foram nesses potenciais que as variações de densidade de corrente atingiram os maiores valores.

#### b) Tempo de adsorção

Após a determinação do intervalo de varredura, fez-se um estudo de qual seria o tempo de adsorção ótimo do limoneno sobre o eletrodo de aço carbono. Esse tempo é necessário para



que as moléculas do inibidor substituam as moléculas do solvente nos sítios ativos do eletrodo de aço carbono e, dessa forma, aconteça um melhor recobrimento da superfície. A Figura 39 apresenta os gráficos de variação da densidade de corrente x tempo inicial.

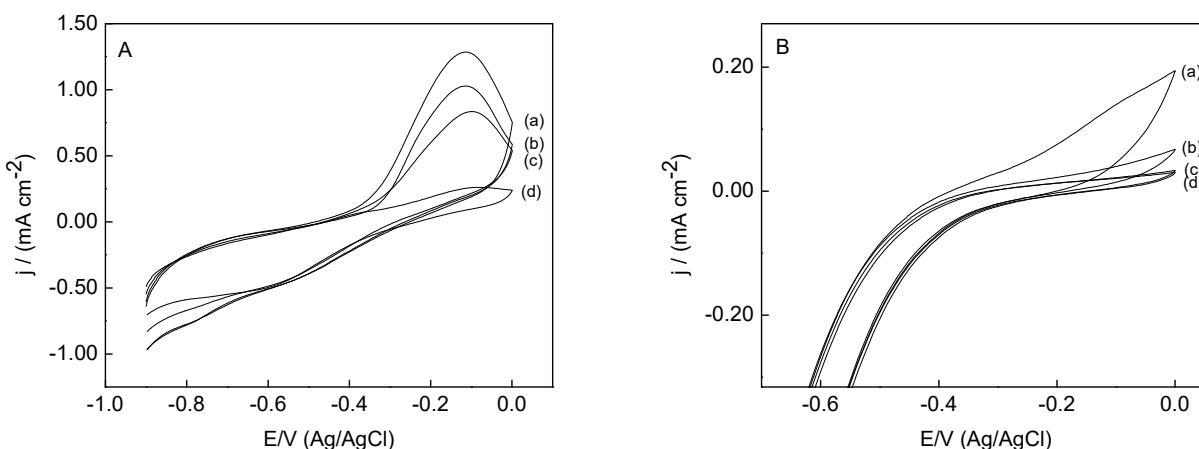


**Figura 39:** Variação da densidade de corrente coletada em 0,0 V, registrada sem e com inibidor  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em função do tempo inicial, em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B).

Pela análise da Figura 39, concluímos que o tempo de adsorção ótimo para o limoneno, em meio aquoso, ocorre em 45 s e em meio etanólico este tempo é igual a 15 s. Essa conclusão se dá devido a maior variação de densidade de corrente. Esses valores serão utilizados nas demais técnicas eletroquímicas que envolvam a adsorção prévia do inibidor em um potencial específico (potencial de adsorção), a fim de se obter uma melhor eficiência nos processos de inibição da corrosão.

### *c) Efeito da concentração*

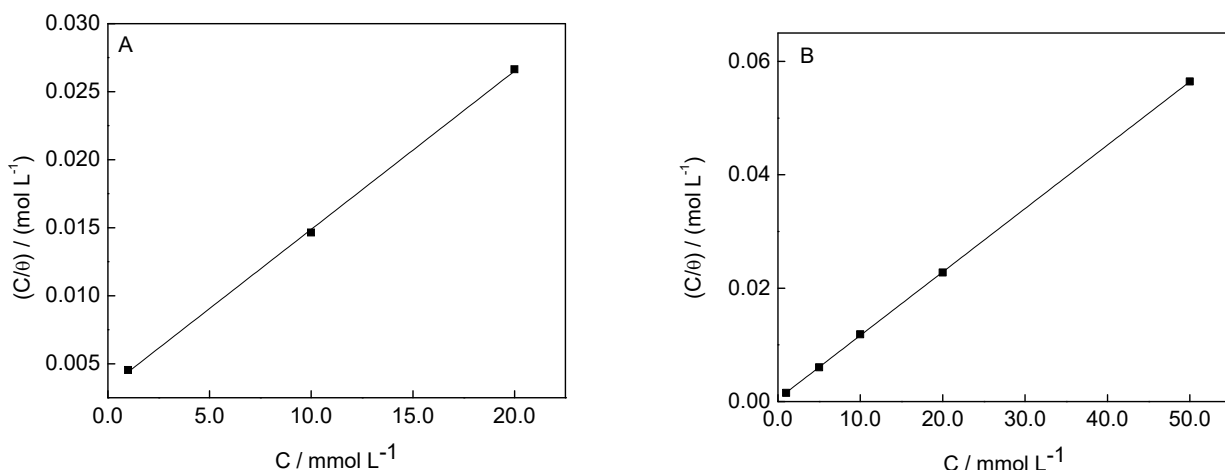
Uma vez definidos os potenciais e tempos de adsorção, continuaram-se os estudos para a avaliação do efeito da concentração do composto orgânico. A Figura 40 mostra a voltametria potenciodinâmica do aço carbono na ausência e presença de três concentrações de limoneno em ambos os meios, aquoso e etanólico. As curvas foram registradas a uma velocidade de varredura igual a  $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 40:** Voltametria potenciodinâmica em solução aquosa  $\text{KNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (A) e em meio etanólico contendo cloreto de tetraetilamônio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (B), na ausência (a) e presença de limoneno  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (b),  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (c) e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (d).

É possível perceber que em ambos os meios há redução nos valores de densidade de corrente em toda a faixa de potencial anódico quando concentrações crescentes de limoneno são adicionadas. Em meio aquoso, a eficiência de proteção ( $\eta$ ) foi de 68,3% na presença de  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de inibidor, ao passo que em meio etanólico esse valor foi de 84,4% para a mesma concentração. Outra constatação foi o deslocamento do potencial de corrosão para valores menos negativos. Em meio aquoso, o potencial de corrosão deslocou-se de  $-0,48 \text{ V}$ , na ausência de inibidor, para  $-0,45 \text{ V (Ag/AgCl)}$  nas demais concentrações de limoneno. O composto orgânico adsorvido na superfície do aço carbono também provocou esse mesmo comportamento em meio etanólico. Na ausência de inibidor, o potencial de corrosão era igual a  $-0,38 \text{ V}$ . Com as adições de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de limoneno, os potenciais de corrosão registrados em meio aquoso foram, respectivamente,  $-0,34 \text{ V}$ ,  $-0,32 \text{ V}$  e  $-0,31 \text{ V (Ag/AgCl)}$ .

Seguindo a mesma estratégia utilizada no estudo dos dois inibidores anteriores, foi determinada a energia livre de adsorção de Gibbs ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) do limoneno sobre o metal, em ambos os meios. O ajuste dos dados obtidos para a isoterma de Langmuir é ilustrado traçando  $C/\theta \times C$ , conforme a Figura 41.

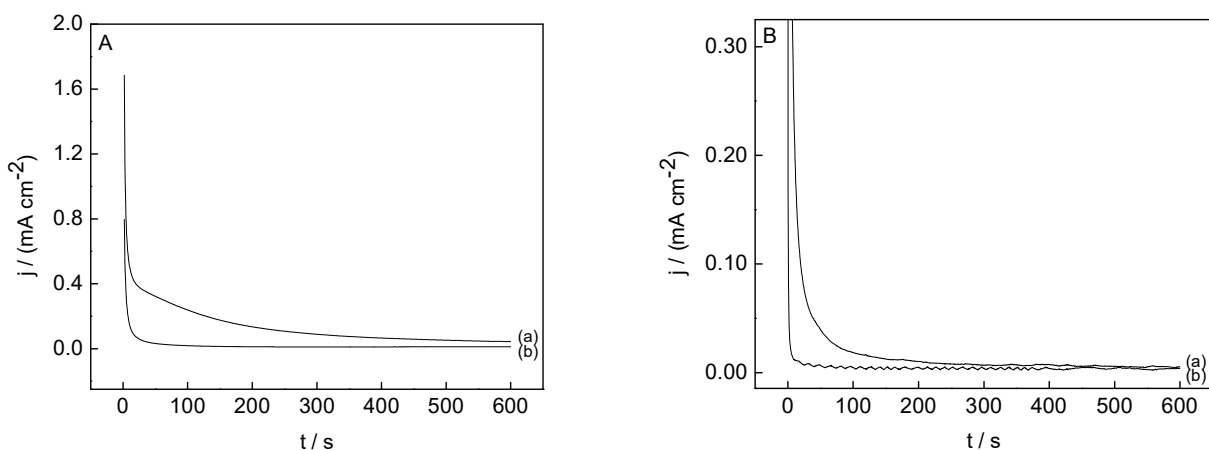


**Figura 41:** Isotherma de adsorção de Langmuir determinada por varredura potenciodinâmica através de três concentrações de limoneno (1,0; 10,0 e 20,0 mmol L<sup>-1</sup>) em meio aquoso (A) e cinco concentrações (1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 50,0 mmol L<sup>-1</sup>) em meio etanólico (B).

A Figura 41 exibe o gráfico linear com um alto coeficiente de correlação igual a 0,9993, em meio aquoso, e 0,9999 em meio etanólico. Este comportamento sugere que o limoneno adsorve sobre a superfície do aço carbono de acordo com a isoterma de Langmuir, indicando a ausência de forças de interação entre as moléculas adsorvidas. A constante de equilíbrio K apresentou um valor igual a 308,6 L mol<sup>-1</sup>, em meio aquoso, e 2110,7 L mol<sup>-1</sup> em meio etanólico. Como consequência, a energia livre de adsorção de Gibbs foi igual a -24,2 kJ mol<sup>-1</sup> e -26,0 kJ mol<sup>-1</sup>, em meio aquoso e etanólico, respectivamente. Semelhante ao que foi observado com os outros inibidores, trata-se de um processo misto envolvendo interações físicas e químicas.

### 5.3.3 Cronoamperometria

Nos ensaios de cronoamperometria, primeiramente o eletrodo de trabalho foi polarizado no potencial de adsorção ótimo, durante o tempo pré-determinado pela Figura 39. Após, o potencial foi deslocado para 0,0 V (Ag/AgCl) e foram registradas as densidades de corrente em função do tempo de polarização. A Figura 42 compara os resultados obtidos na ausência de inibidor e na presença de 10,0 mmol L<sup>-1</sup> de limoneno.



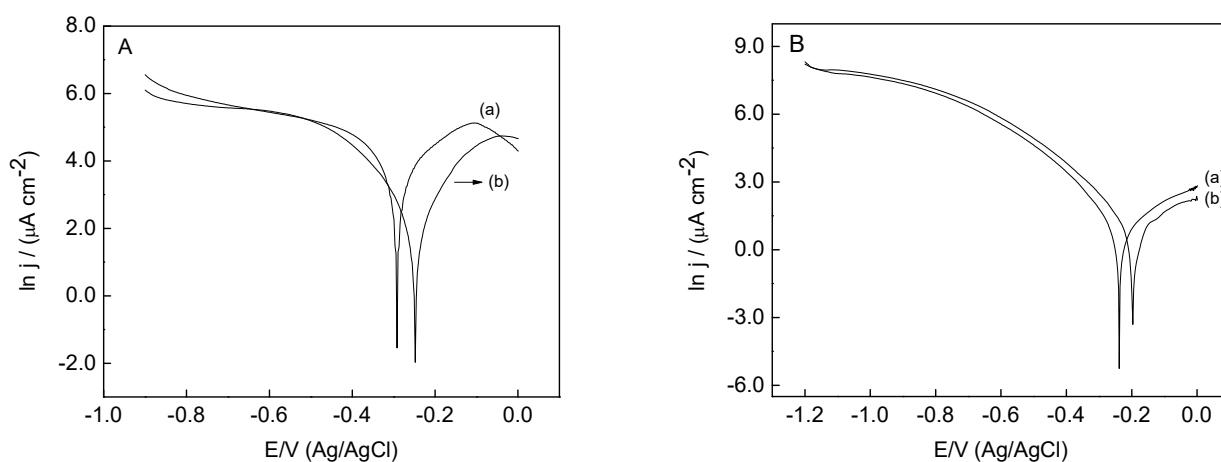
**Figura 42:** Curvas cronoamperométricas do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), registradas em 0,00 V (Ag/AgCl) durante 600 s na ausência (a) e presença de limoneno 10,0 mmol L<sup>-1</sup> (b).

As medidas obtidas por cronoamperometria confirmaram, uma vez mais, o caráter inibitório do limoneno frente à corrosão do aço carbono. Em meio aquoso, a carga de oxidação (Q) diminuiu de 91,6 mC, na ausência de inibidor, para 18,7 mC na presença de 10,0 mmol L<sup>-1</sup>, refletindo uma eficiência de inibição igual a 79,6%. Ensaios com concentrações menores também foram realizados e comprovaram que, mesmo com uma pequena adição do composto em estudo, os processos corrosivos foram retardados. A eficiência de inibição foi de 66,5% e 74,6% na presença de limoneno 1,0 mmol L<sup>-1</sup> e 5,0 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Em meio etanólico, também foi possível verificar a atuação do composto orgânico. O valor da carga de oxidação (Q) diminuiu de 14,5 mC, na ausência de inibidor, para 3,2 mC na presença de 10,0 mmol L<sup>-1</sup>, tendo como consequência uma eficiência de inibição igual a 78,0%. Igualmente ao que foi observado em meio aquoso, concentrações menores de limoneno também conseguiram se adsorver na superfície metálica, diminuindo os valores da carga de oxidação (Q). A eficiência de inibição foi de 64,1% e 73,0% na presença de limoneno 1,0 mmol L<sup>-1</sup> e 5,0 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 5.3.4 Curvas de polarização

O efeito da adsorção do limoneno na superfície do aço carbono também foi estudado pelas curvas de polarização. As varreduras lineares foram realizadas a uma velocidade igual a  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ , após o eletrodo ter sido polarizado no potencial de adsorção ótimo pelo tempo específico de cada meio, a fim de um melhor recobrimento do metal pelas moléculas do composto orgânico. A Figura 43 apresenta os resultados em meio aquoso (A) e etanólico (B), na ausência e presença de limoneno  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Figura 43:** Curvas de Tafel do aço carbono em meio aquoso com  $\text{KNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (A) e em meio etanólico com cloreto de tetraetilamônio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (B), na ausência (a) e presença de limoneno  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (b).

Observando a Figura 43, percebe-se que, na presença de limoneno, o potencial de corrosão é deslocado para valores menos negativos, retardando o aparecimento de correntes agressivas responsáveis pelo processo de corrosão do aço carbono, tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico. Esse deslocamento do potencial de corrosão está em concordância com os resultados dos ensaios de potenciometria e varredura potenciodinâmica. Outra informação que pode-se verificar é a diminuição dos valores de densidade de corrente em toda a faixa de potencial anódico quando o composto orgânico é adicionado ao meio. A Tabela IV apresenta os parâmetros de Tafel para ambos os meios.

**Tabela IV** - Parâmetros de Tafel retirados das curvas de polarização na ausência e presença de três concentrações de limoneno, em meio aquoso e etanólico

	$C_{\text{limoneno}} \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	$R_p \text{ (k}\Omega\text{)}$	$j_{\text{corr}} \text{ (}\mu\text{A cm}^{-2}\text{)}$	$E_{\text{corr}} \text{ (V)}$	$\theta$	E.I.(%)
Meio aquoso	0	0,5	28,9	-0,31	---	---
	1,0	0,6	26,8	-0,28	0,07	7,0
	5,0	0,8	14,9	-0,28	0,49	49,0
	10,0	1,0	9,1	-0,25	0,69	69,0
Meio etanólico	0	7,1	2,9	-0,24	---	---
	1,0	13,9	2,7	-0,23	0,05	5,0
	5,0	15,4	1,7	-0,22	0,40	40,0
	10,0	16,5	1,6	-0,20	0,43	43,0

### 5.3.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) realizados após 30 minutos de imersão do eletrodo de trabalho nas soluções de estudo, em potencial de circuito aberto, tiveram a finalidade de informar acerca da resistência de polarização, bem como a respeito da capacitância total. O intervalo de frequência variou de 100 kHz a 10 mHz e a amplitude do potencial foi igual a 10 mV. Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos diagramas de Nyquist na ausência e presença de duas concentrações de limoneno, em ambos os meios, são apresentados na Tabela V.

Em meio aquoso, à medida que o limoneno foi sendo adicionado à solução de estudo, foi possível verificar um aumento nos valores da resistência de polarização, bem como uma diminuição nos valores da capacitância total do sistema. Esses resultados podem ser atribuídos à adsorção do composto orgânico sobre a superfície metálica, em substituição às moléculas de água. Os valores de  $R_p$  aumentaram de  $2,0 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , na ausência de inibidor, para  $2,2 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  e  $3,4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  na presença de  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente. Já os valores de  $C_t$  diminuíram de  $3,9 \text{ mFcm}^{-2}$ , na ausência de limoneno, para  $3,6 \text{ mFcm}^{-2}$  e  $2,3 \text{ mFcm}^{-2}$  na presença das mesmas concentrações citadas anteriormente. Outra constatação foi o deslocamento do potencial de circuito aberto para valores menos negativos com o aumento da concentração de limoneno.

O mesmo comportamento foi observado em meio etanólico. Houve tanto aumento dos valores de resistência de polarização quanto diminuição dos valores de capacitância total. O valor de  $R_p$  foi de  $24,4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , quando não havia limoneno na solução. Na presença de  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  houve aumento para  $31,8 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  e novo aumento para  $41,8 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  na presença de  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Os valores de  $C_t$  diminuíram de  $0,5 \text{ mFcm}^{-2}$ , na ausência de inibidor, para  $0,3 \text{ mFcm}^{-2}$  e  $0,2 \text{ mFcm}^{-2}$  na presença de  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente. O potencial de circuito aberto novamente deslocou-se para valores menos negativos, em conformidade com o que foi constatado pelas demais técnicas eletroquímicas.

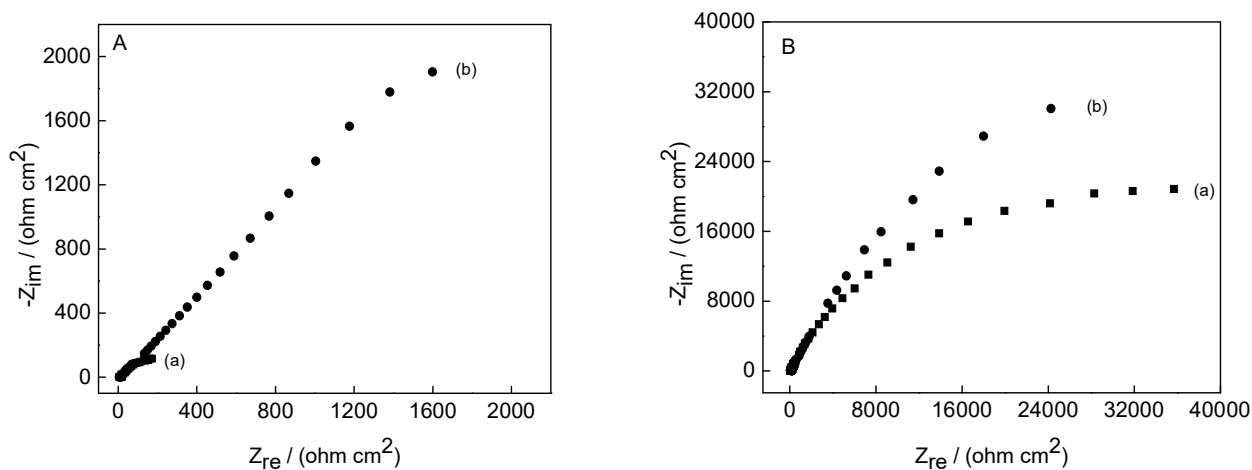
**Tabela V** - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos diagramas de EIE do aço carbono na ausência e presença de limoneno após 30 min de imersão, em meio aquoso e etanólico

	$C_{\text{limoneno}}$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$R_p$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$C_t$ (mFcm <sup>-2</sup> )	PCA (V)
Meio aquoso	0	2,0	3,9	-0,22
	5,0	2,2	3,6	-0,20
	10,0	3,4	2,3	-0,19
Meio etanólico	0	24,4	0,5	-0,06
	5,0	31,8	0,3	-0,05
	10,0	41,8	0,2	-0,05

\*PCA = potencial de circuito aberto



Novos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados após um tempo maior de imersão nas soluções de trabalho. A Figura 44 apresenta os diagramas de Nyquist em meio aquoso (Fig. 44A) e etanólico (Fig. 44B), na ausência e presença de limoneno 10,0 mmol L<sup>-1</sup>, após sete dias de imersão.



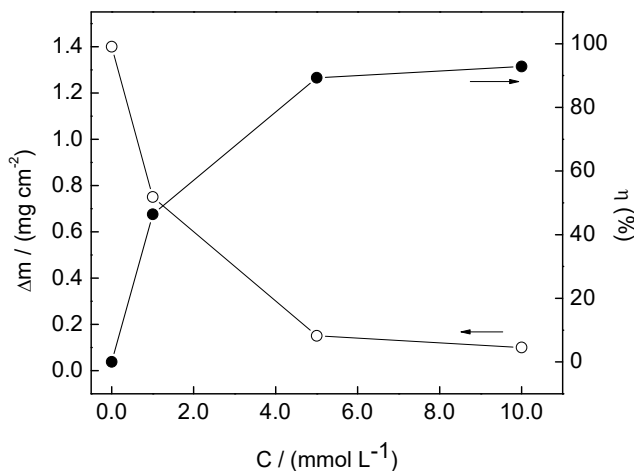
**Figura 44:** Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de limoneno 10,0 mmol L<sup>-1</sup> (b), após sete dias de imersão.

A Figura 44 nos mostra que o arco capacitivo aumentou na presença de limoneno, tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico. Em meio aquoso, a resistência de polarização aumentou de 0,3 kΩcm<sup>2</sup>, na ausência de inibidor, para 15,3 kΩcm<sup>2</sup> na presença de 10,0 mmol L<sup>-1</sup>. A capacitância total, por sua vez, diminuiu de 12,3 mFcm<sup>-2</sup> para 0,4 mFcm<sup>-2</sup> na presença da mesma concentração citada anteriormente. O potencial de circuito aberto deslocou de -0,25 V, na ausência de limoneno, para -0,09 V na sua presença, confirmando a sua atuação como inibidor anódico de corrosão.

Em meio etanólico, verificou-se comportamento bastante semelhante. O valor da resistência de polarização aumentou de 62,0 kΩcm<sup>2</sup>, na ausência do composto orgânico, para 142,7 kΩcm<sup>2</sup> na presença de 10,0 mmol L<sup>-1</sup> de inibidor. A capacitância total, em contrapartida, diminuiu de 0,3 mFcm<sup>-2</sup> para 0,1 mFcm<sup>-2</sup> quando 10,0 mmol L<sup>-1</sup> de limoneno estavam presentes na solução. Quanto ao potencial de circuito aberto, não houve variação significativa.

### 5.3.6 Medidas de perda de massa

Após a realização dos ensaios eletroquímicos, foram executadas as medidas de perda de massa. Esses ensaios tiveram, inicialmente, um tempo de imersão dos corpos de prova igual a 24 horas nas soluções de trabalho. A Figura 45 apresenta o gráfico da variação de perda de massa e da eficiência de proteção em função de diferentes concentrações de limoneno em meio aquoso.

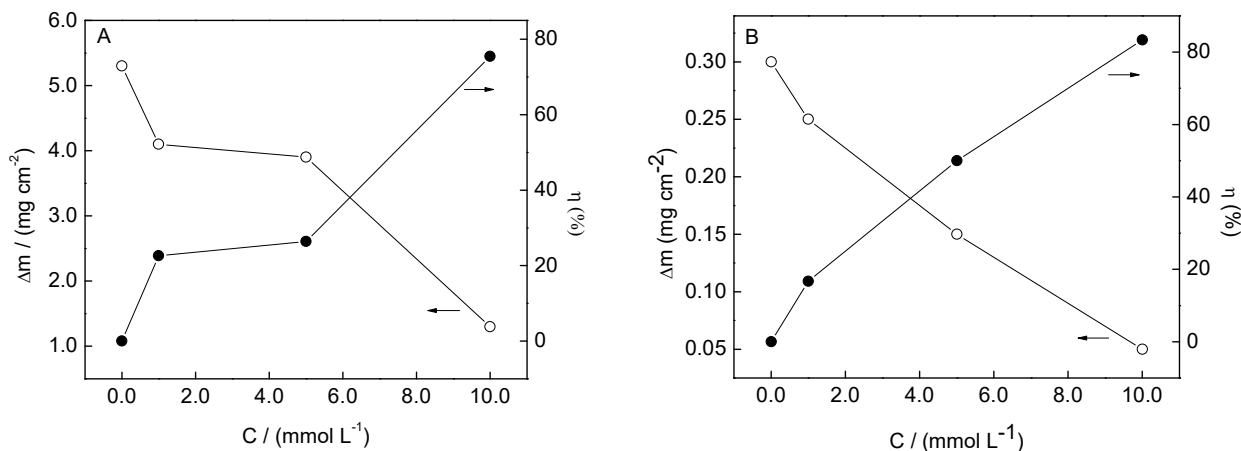


**Figura 45:** Eficiência de proteção  $\eta\%$  (●) e variação da perda de massa (○) do limoneno em relação à corrosão do aço carbono após 24 h de imersão em meio aquoso à temperatura ambiente.

Conforme pode ser observado na Figura 45, à medida que aumentava a concentração do composto orgânico na solução, a eficiência de proteção também aumentava. Com apenas 10,0 mmol L<sup>-1</sup> de limoneno, a variação da perda de massa foi praticamente nula. A eficiência de proteção foi de 46,4% na presença de 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, aumentando para 89,3% e 92,9% na presença de 5,0 mmol L<sup>-1</sup> e 10,0 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Ensaio de perda de massa com tempos maiores de imersão também foram realizados. A Figura 46 apresenta os resultados de variação de perda de massa e eficiência de proteção em função da concentração de inibidor, tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico, após sete dias de imersão dos corpos de prova. Cabe lembrar que para estes ensaios não foi necessária a

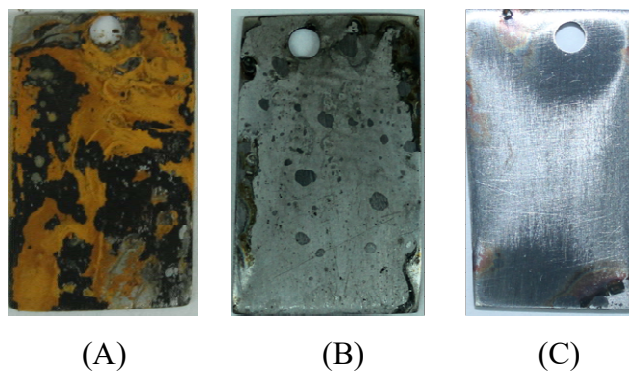
adição de eletrólito suporte aos meios e tampouco os corpos de prova passaram por qualquer processo de adsorção prévia do limoneno sobre a superfície do aço carbono.



**Figura 46:** Eficiência de proteção  $\eta\%$  (●) e variação da perda de massa (o) do limoneno em relação à corrosão do aço carbono após sete dias de imersão em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B) à temperatura ambiente.

Pela análise da Figura acima, pode-se concluir que o limoneno consegue se adsorver e atuar inibindo os processos de corrosão da superfície metálica, em ambos os meios estudados, mesmo com tempos de imersão maiores. Na presença de 10,0 mmol L<sup>-1</sup> do inibidor, a eficiência de proteção atingiu valores iguais a 75,5%, em meio aquoso, e 83,3% em meio etanólico. Todas as medidas foram realizadas em triplicata, para melhor confiabilidade dos dados, e os resultados representam a média dos valores obtidos.

Finalizando o estudo do terceiro composto orgânico testado, aproveitaram-se os mesmos corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa, após sete dias de imersão em meio aquoso, para a realização de registros fotográficos. A Figura 47 compara um corpo de prova imerso apenas em água com outros dois corpos de prova imersos em ambientes contendo diferentes concentrações de limoneno.



**Figura 47:** Fotografias dos corpos de prova, registradas após sete dias de imersão em meio aquoso, na ausência de inibidor (A) e na presença de limoneno 5,0 mM (B) e 10,0 mM (C).

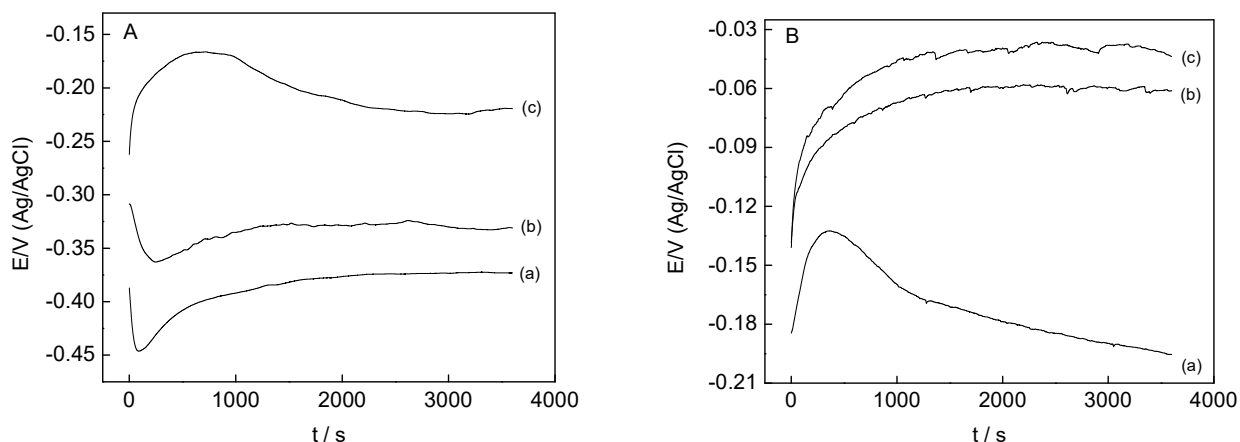
A comprovação visual não deixa dúvidas quanto à excelente atuação desse composto como inibidor de corrosão para o aço carbono. Na ausência de limoneno, percebe-se um corpo de prova completamente tomado por produto de corrosão. Na presença de 5,0 mmol L<sup>-1</sup>, há uma melhora bastante significativa em comparação ao corpo de prova imerso apenas em água. Quando 10,0 mmol L<sup>-1</sup> de limoneno estão presentes na solução, praticamente não são observados sinais de ferrugem, ou mesmo a formação de pites.

## 5.4 RESULTADOS OBTIDOS NA PRESENÇA DE PULEGONA

O quarto composto testado como inibidor de corrosão do aço carbono, em meio aquoso e etanólico, foi a pulegona. A mesma estratégia utilizada para os três compostos anteriores foi adotada aqui.

### 5.4.1 Estudos potenciométricos

O primeiro ensaio eletroquímico realizado foi a potenciometria, importante para detectar a interação entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo em condições de circuito aberto. A Figura 48 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão na ausência e presença de duas concentrações de pulegona, em meio aquoso e em meio etanólico.

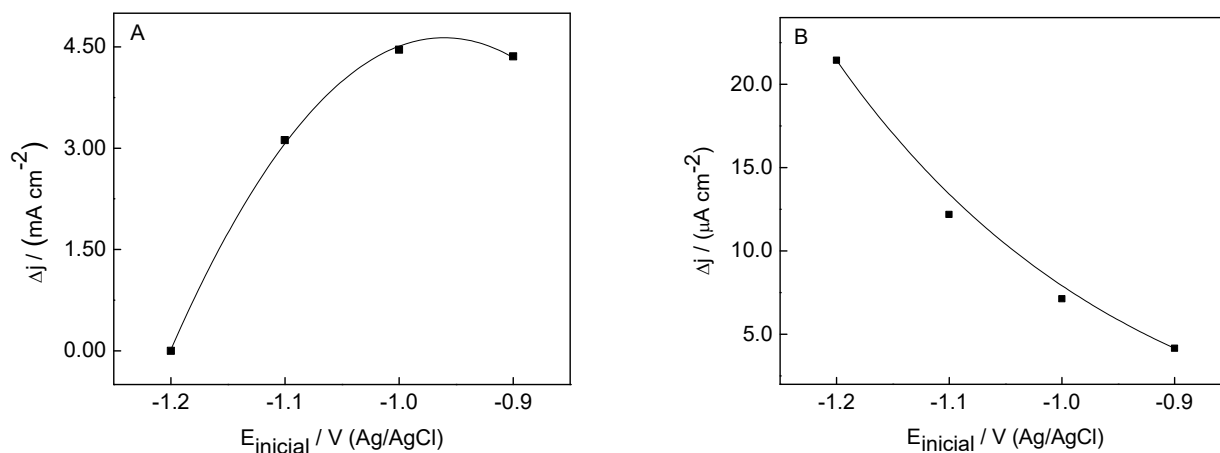


**Figura 48:** Potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e na presença de pulegona  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (b) e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (c).

É bem evidente o deslocamento do potencial de circuito aberto para valores menos negativos com o aumento da concentração de pulegona presente na solução, para ambos os meios testados. Observa-se que, assim como foi verificado com os três inibidores anteriores, este composto orgânico também se comporta como um inibidor anódico.

## 5.4.2 Ensaios por varredura potenciodinâmicas

Iniciando os ensaios por varredura potenciodinâmica, objetivou-se a determinação do intervalo de potencial a ser utilizado, bem como qual seria o potencial inicial no qual as moléculas de pulegona teriam a sua adsorção sobre a superfície do aço carbono favorecida. Para isso, as densidades de corrente da voltametria potenciodinâmica na ausência e na presença de pulegona  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  foram coletadas no potencial anódico máximo de  $0,0 \text{ V (Ag/AgCl)}$  em função do potencial inicial. A velocidade de varredura foi igual a  $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ . A Figura 49 apresenta o gráfico de variação da densidade de corrente em função do potencial inicial.

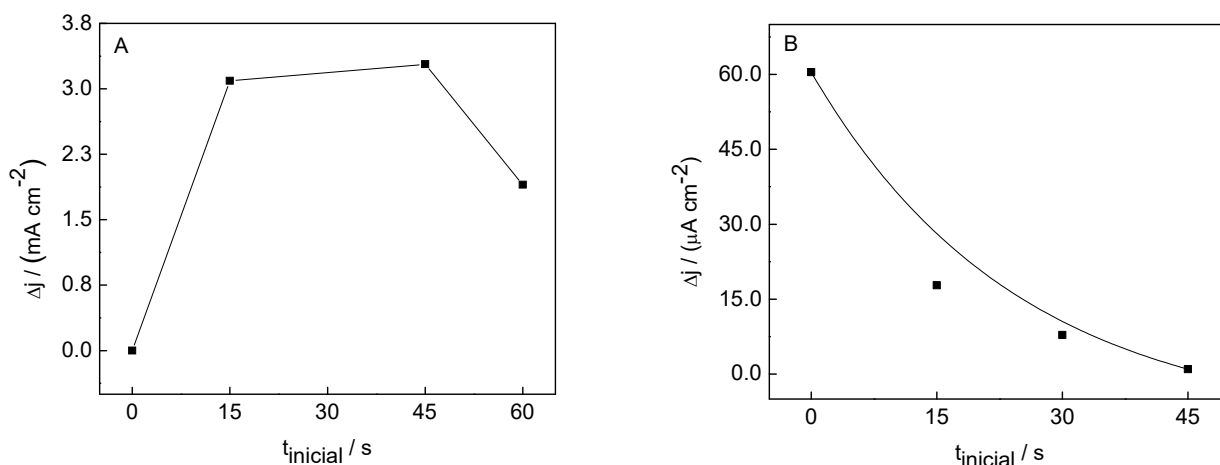


**Figura 49:** Variação da densidade de corrente coletada em  $0,0 \text{ V}$ , registradas sem e com inibidor  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em função do potencial inicial, em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B).

Em meio aquoso, o potencial de adsorção foi definido como sendo  $-1,0 \text{ V (Ag/AgCl)}$ , por ser neste potencial que a variação da densidade de corrente apresentou o maior valor. Diferentemente, em meio etanólico o valor de potencial no qual as moléculas do composto orgânico se adsorveram de maneira mais satisfatória, tendo a maior redução das densidades de corrente anódica, foi em  $-1,20 \text{ V}$ .

A importância do tempo de adsorção ( $t_{\text{ads}}$ ) da pulegona aplicado no potencial inicial também foi estudada. A mesma sistemática adotada no estudo do potencial de adsorção foi

utilizada aqui. A Figura 50 mostra a variação da densidade de corrente em função do tempo inicial, tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico.



**Figura 50:** Variação da densidade de corrente coletada em 0,0 V, registrada sem e com inibidor  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em função do tempo inicial, em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B).

Analisando a Figura 50, percebe-se que o tempo de adsorção ótimo ocorre em torno de 45 s, para o meio aquoso, e instantaneamente para o meio etanólico. Essas medidas são fundamentais para garantir um melhor recobrimento dos sítios ativos do metal, reduzindo os processos oxidativos responsáveis pela corrosão.

De tudo, não há dúvida de que a melhor condição para a interação entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo de aço carbono foi obtida quando o potencial do eletrodo foi mantido em  $-1,00 \text{ V}$  (Ag/AgCl) durante 45 s, em meio aquoso, e em  $-1,20 \text{ V}$  em meio etanólico. Uma vez que esses valores foram determinados, passou-se a investigar o comportamento de diferentes concentrações de pulegona adicionadas às soluções de trabalho. A Tabela VI apresenta os dados retirados a partir da voltametria potenciodinâmica na ausência e presença de diferentes concentrações de pulegona, em meio aquoso e em meio etanólico.

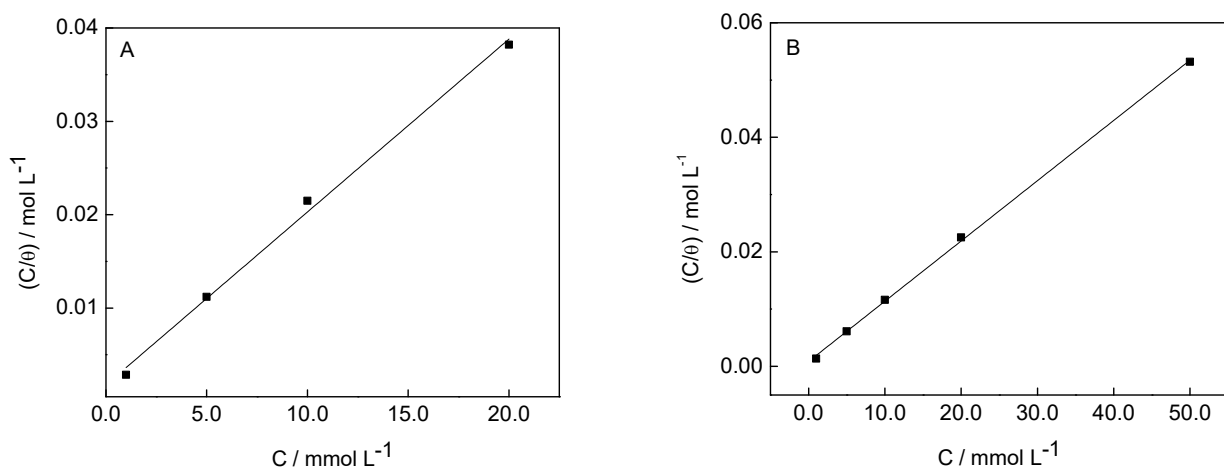
**Tabela VI** - Parâmetros retirados das voltametrias potenciodinâmica na ausência e presença de diferentes concentrações de pulegona, em meio aquoso e etanólico

	$C_{\text{pulegona}} \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	$E_{\text{corr}} \text{ (V)}$	$j_a \text{ (}\mu\text{A cm}^{-2}\text{)}$	$\theta$	$\eta(\%)$
Meio aquoso	0	-0,65	564,6	---	---
	1,0	-0,65	366,4	0,351	35,1
	5,0	-0,60	312,5	0,447	44,7
	10,0	-0,58	302,1	0,465	46,5
	20,0	-0,57	269,2	0,523	52,3
Meio etanólico	0	-0,37	94,3	---	---
	1,0	-0,31	25,2	0,733	73,3
	5,0	-0,30	17,3	0,817	81,7
	10,0	-0,28	13,3	0,859	85,9
	20,0	-0,26	10,0	0,894	89,4
	50,0	-0,19	5,7	0,940	94,0



A Tabela VI permite-nos concluir que com o aumento da concentração do composto orgânico, houve deslocamento do potencial de corrosão para valores menos negativos em ambos os meios. Isso é um indicativo que a pulegona está retardando o princípio do processo de corrosão do metal. Outra importante constatação foi a diminuição dos valores de densidade de corrente, coletadas no potencial anódico de 0,00 V (Ag/AgCl). A eficiência de proteção na presença de 20,0 mmol L<sup>-1</sup> foi igual a 52,3%, em meio aquoso, e 89,4% em meio etanólico.

A dependência do potencial na interação entre a pulegona e o aço carbono, ilustrada na Figura 49, indica uma etapa de adsorção. A partir dos dados de grau de recobrimento ( $\theta$ ), foi possível plotar um gráfico  $C/\theta$  em função da concentração de inibidor utilizada, conforme é apresentado na Figura 51.



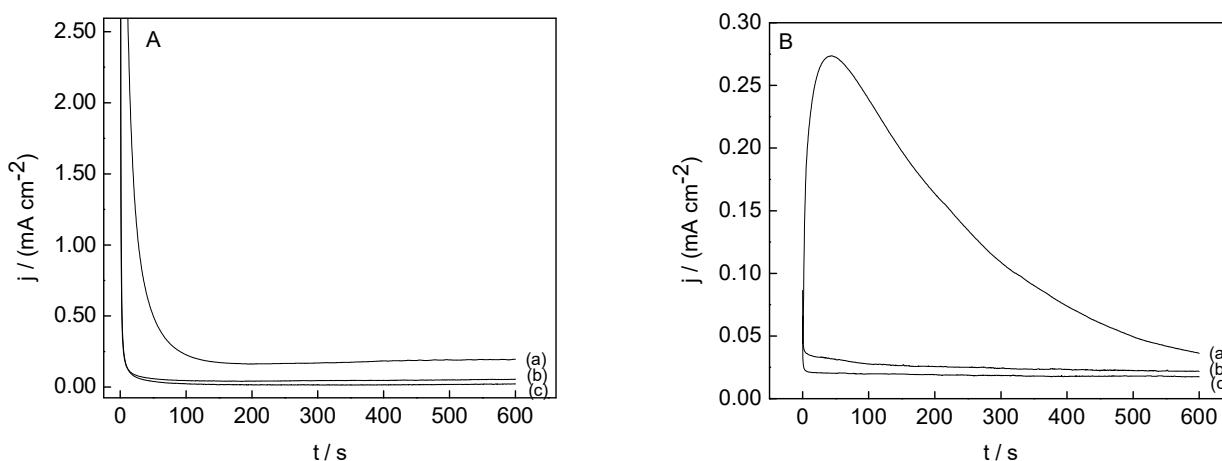
**Figura 51:** Isoterma de adsorção de Langmuir determinada por varredura potenciodinâmica através de quatro concentrações de pulegona (1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mmol L<sup>-1</sup>) em meio aquoso (A) e cinco concentrações (1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 50,0 mmol L<sup>-1</sup>) em meio etanólico (B).

A correlação linear encontrada ( $R = 0,9947$  em meio aquoso e  $R = 0,9994$  em meio etanólico) indica que o processo de adsorção ocorre seguindo o modelo da isoterma de Langmuir, ou seja, uma adsorção em monocamada sem interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Extrapolando a reta até o eixo y e calculando o inverso desse valor, obtém-se a constante de equilíbrio K. Em meio aquoso o valor de K foi igual a 565,0 L mol<sup>-1</sup>, resultando em uma energia livre de adsorção de Gibbs igual a -25,7 kJ mol<sup>-1</sup> (equação 21). Em meio

etanólico, o valor de  $K$  foi igual a  $1172,3 \text{ L mol}^{-1}$ , tendo como consequência uma energia livre de adsorção de Gibbs igual a  $-24,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Os valores de  $\Delta G_{\text{ads}}$  encontrados indicam que o processo é espontâneo e que se trata de uma adsorção mista do tipo química e física.

### 5.4.3 Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica de potencial controlado. Inicialmente, o eletrodo de trabalho foi polarizado durante o tempo determinado pela Figura 50 no potencial de adsorção ótimo. Após este procedimento, o potencial do eletrodo foi deslocado para  $0,0 \text{ V}$  (Ag/AgCl) e mantido durante  $600 \text{ s}$ . O monitoramento da densidade de corrente em função do tempo é apresentado na Figura 52.



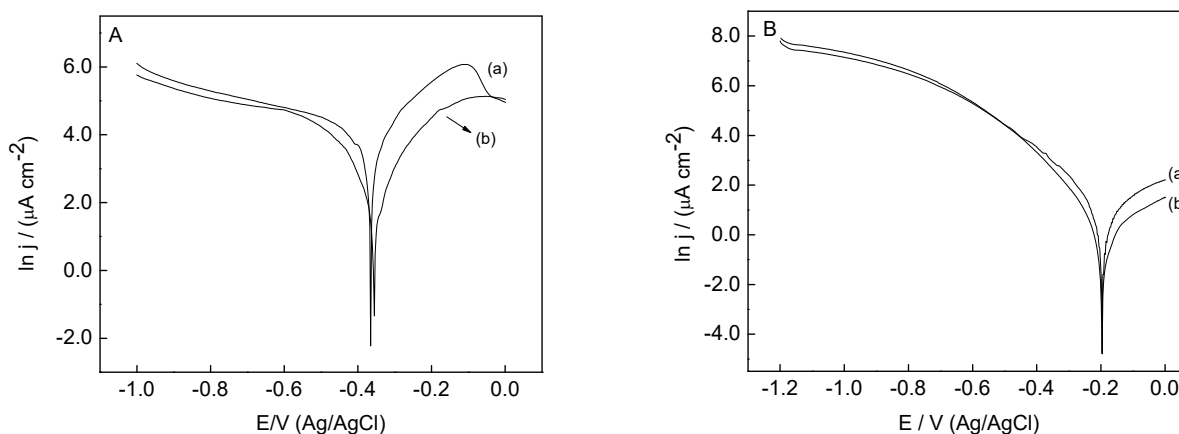
**Figura 52:** Curvas cronoamperométricas do aço-carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), registradas em  $0,0 \text{ V}$  (Ag/AgCl) durante  $600 \text{ s}$  na ausência (a) e presença de pulegona  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (b) e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (c).

Os cronoamperogramas obtidos na presença de duas concentrações de pulegona indicam uma redução nos valores de densidade de corrente em ambos os meios. Essa redução implica em uma diminuição da carga de oxidação ( $Q$ ), determinada pela integração da curva  $j(t)$ . Em meio aquoso, a eficiência de proteção, calculada a partir dos valores de  $Q$ , foi de  $81,7\%$  na presença de  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $88,6\%$  na presença de  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Em meio etanólico, os resultados foram  $80,4\%$  e  $85,5\%$  para as mesmas concentrações de pulegona citadas anteriormente. Mais uma vez,

podemos afirmar que, mesmo em um potencial desfavorável para a sua adsorção, a pulegona consegue atuar como um inibidor de corrosão para o aço carbono, tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico.

#### 5.4.4 Curvas de polarização

A quarta técnica eletroquímica utilizada para avaliação da atuação da pulegona como inibidor de corrosão do aço carbono foi as medidas de Tafel. As curvas de polarização potenciodinâmicas foram realizadas a uma velocidade de varredura de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ , em condições quase estacionárias. A Figura 53 compara as curvas de Tafel obtidas na ausência e na presença de pulegona  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , em meio aquoso e etanólico.



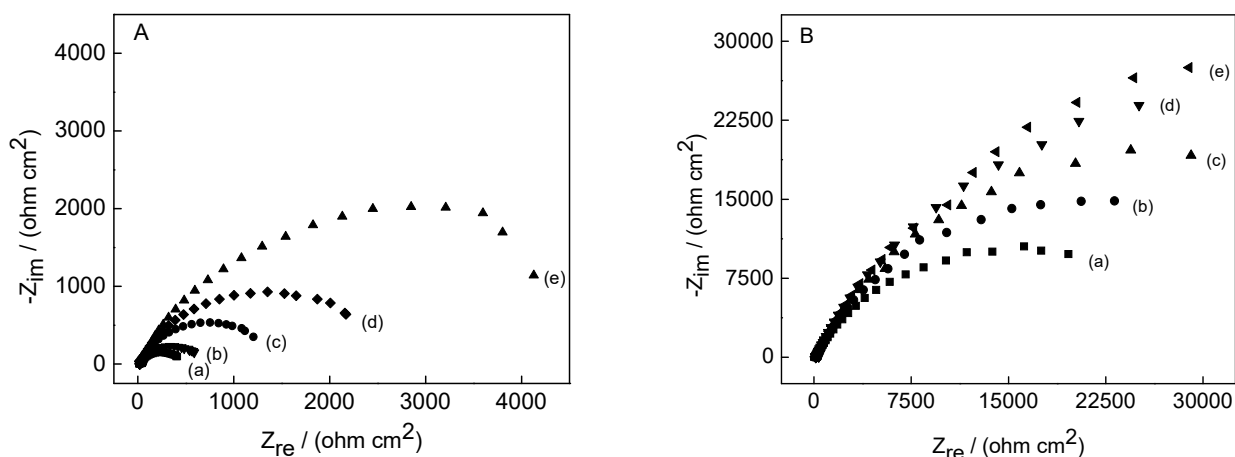
**Figura 53:** Curvas de Tafel do aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de pulegona  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (b).

Observando a Figura 53, percebe-se que na presença do composto orgânico houve uma diminuição nos valores de densidade de corrente em toda a faixa de potencial anódico. Em meio aquoso, a densidade de corrente de corrosão,  $j_{\text{corr}}$ , diminuiu de  $52,6 \mu\text{A cm}^{-2}$  para  $19,0 \mu\text{A cm}^{-2}$ , ao passo que a resistência à polarização,  $R_p$ , aumentou de  $0,7 \text{ k}\Omega$  para  $1,4 \text{ k}\Omega$ , na presença de pulegona. Em meio etanólico, a densidade de corrente de corrosão diminuiu de  $2,4 \mu\text{A cm}^{-2}$  para  $1,0 \mu\text{A cm}^{-2}$  e a resistência à polarização aumentou de  $9,2 \text{ k}\Omega$  para  $15,1 \text{ k}\Omega$ . Isso ocorreu, provavelmente, pela adsorção do composto orgânico nos sítios ativos da superfície do eletrodo,

diminuindo a dissolução metálica e reduzindo os processos corrosivos do metal. Em ambos os meios, no entanto, não foi verificado deslocamento significativo do potencial de corrosão.

#### 5.4.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A última técnica eletroquímica avaliada foi a espectroscopia de impedância eletroquímica. Nestes ensaios, o eletrodo de trabalho permaneceu imerso nas soluções de estudo durante 30 minutos em potencial de circuito aberto. O intervalo de frequência utilizado foi idêntico para ambos os meios e demais inibidores testados, variando de 100 kHz a 10 mHz. A Figura 54 apresenta os diagramas de Nyquist na ausência e presença de quatro concentrações de pulegona.



**Figura 54:** Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de pulegona  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (b),  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (c),  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (d) e  $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (e), após 30 min de imersão.

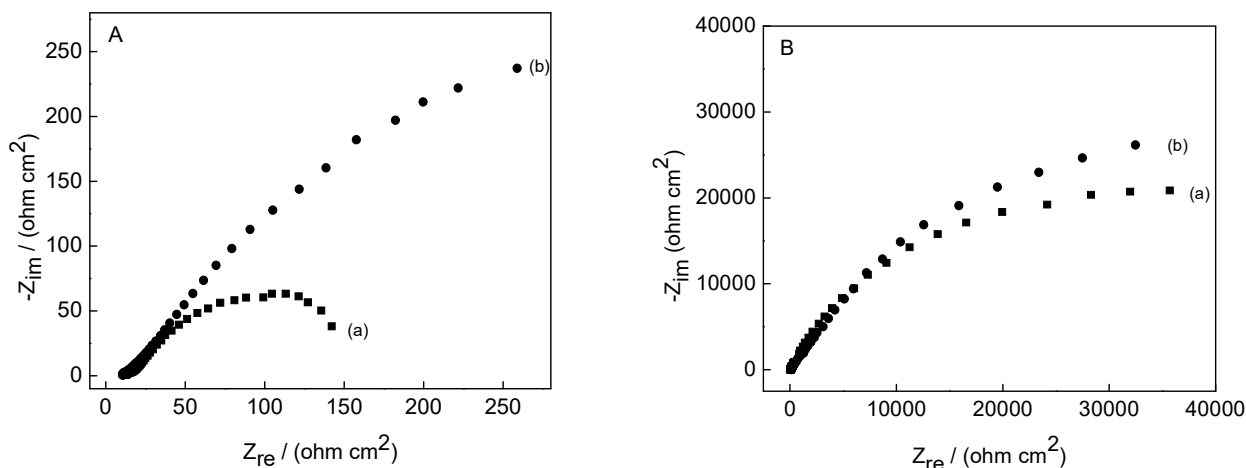
Quantidades crescentes de pulegona adicionadas à solução fizeram com que o arco capacitivo aumentasse proporcionalmente, assim como a resistência de polarização. Conforme pode ser visualizado na Tabela VII, também houve diminuição dos valores de capacitância total e deslocamento do potencial de circuito aberto para valores menos negativos tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico.

**Tabela VII** - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos diagramas de EIE do aço carbono na ausência e presença de pulegona após 30 min de imersão, em meio aquoso e etanólico

	$C_{\text{pulegona}}$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$R_{\text{tc}}$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$C_{\text{dc}}$ (mFcm <sup>-2</sup> )	PCA (V)
Meio aquoso	0	0,5	2,1	-0,463
	1,0	0,7	1,4	-0,419
	5,0	1,4	1,1	-0,346
	10,0	2,7	0,9	-0,327
	20,0	5,2	0,8	-0,260
Meio etanólico	0	30,4	0,4	-0,053
	1,0	46,0	0,4	-0,046
	5,0	54,4	0,2	-0,040
	10,0	76,1	0,2	-0,034
	20,0	91,9	0,1	-0,024

\*PCA = potencial de circuito aberto

Medidas de impedância com tempos de imersão iguais a sete dias também comprovaram uma possível substituição gradual das moléculas de água e etanol pelas moléculas do composto orgânico adsorvidas na superfície do metal. A Figura 55 mostra os diagramas de Nyquist na ausência e presença de pulegona  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , em meio aquoso (Fig. 55A) e em meio etanólico (Fig. 55B).

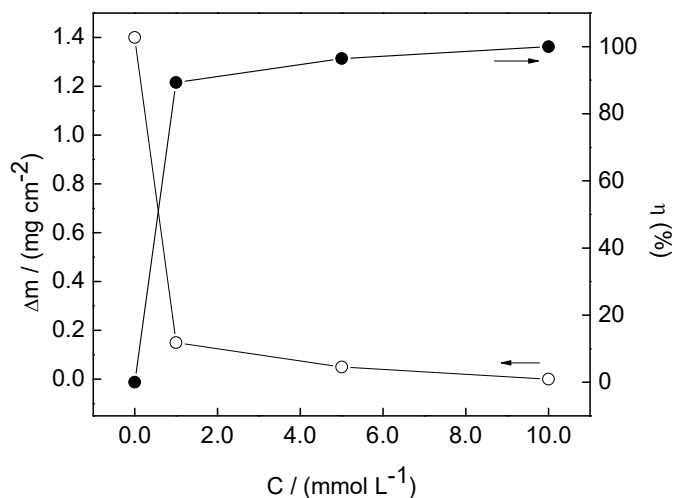


**Figura 55:** Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B), na ausência (a) e presença de pulegona  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (b), após sete dias de imersão.

Novamente, foi possível perceber um aumento do arco capacitivo. Em meio aquoso, a  $R_{tc}$  aumentou de  $0,2 \text{ k}\Omega$  para  $1,2 \text{ k}\Omega$  e a  $C_{dc}$  diminuiu de  $9,3 \text{ mFcm}^{-2}$  para  $4,3 \text{ mFcm}^{-2}$ . Houve deslocamento do potencial de circuito aberto de  $-0,32 \text{ V}$  para  $-0,20 \text{ V}$  na presença de pulegona. Em meio etanólico, o mesmo comportamento foi observado. A  $R_{tc}$  aumentou de  $62,0 \text{ k}\Omega$  para  $82,5 \text{ k}\Omega$  e a  $C_{dc}$  diminuiu de  $0,3 \text{ mFcm}^{-2}$  para  $0,2 \text{ mFcm}^{-2}$ .

#### 5.4.6 Medidas de perda de massa

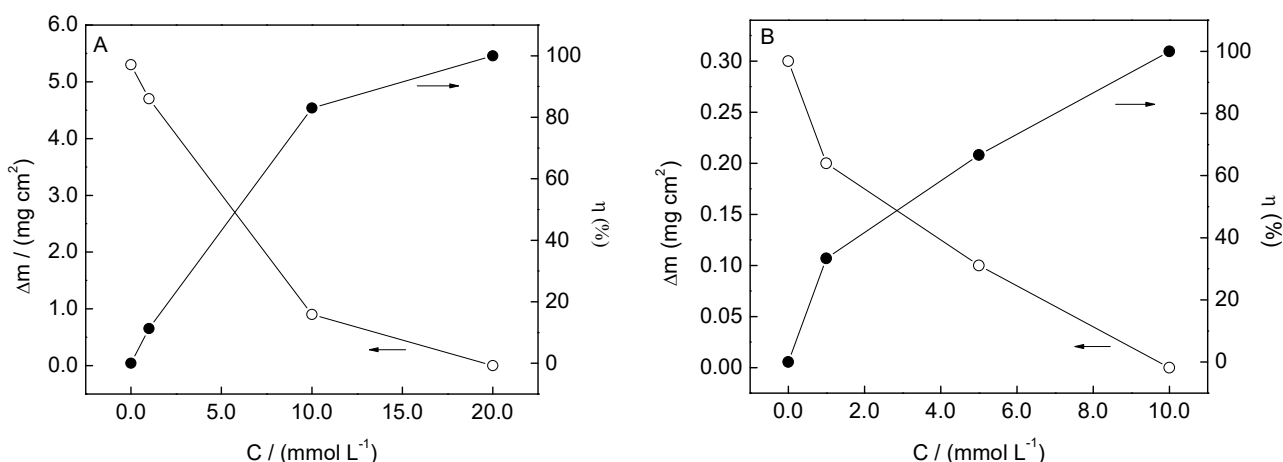
Os experimentos de perda de massa visaram à confirmação da eficiência de proteção da pulegona como inibidor de corrosão do aço carbono. O mesmo procedimento descrito anteriormente no item 5.1.6 foi utilizado aqui. A Figura 56 apresenta os resultados de eficiência de proteção e variação de perda de massa em função da concentração de inibidor, após 24 h de imersão em meio aquoso à temperatura ambiente.



**Figura 56:** Eficiência de proteção  $\eta\%$  (●) e variação da perda de massa (○) da pulegona em relação à corrosão do aço carbono após 24 h de imersão em meio aquoso à temperatura ambiente.

A análise da Figura 56 mostra que o composto orgânico atua na redução da perda de massa. Cabe salientar que a perda de massa pode ocasionar fraturas e danos à estrutura metálica. A eficiência de proteção foi de 89,3% e 96,4% quando estavam presentes na solução 1,0 mmol L<sup>-1</sup> e 5,0 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente. A partir da adição de 10,0 mmol L<sup>-1</sup>, a eficiência de proteção foi igual a 100%, consequência de uma perda de massa nula.

Assim como foi realizado nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, medidas de perda de massa com tempos maiores de imersão também foram verificadas. Nestas análises, os corpos de prova permaneceram imersos nas soluções de trabalho durante sete dias à temperatura ambiente. Esses experimentos são importantes para avaliar a resistência à corrosão em situações mais agressivas. Cabe lembrar que nestes ensaios não há o favorecimento da adsorção prévia das moléculas do composto orgânico sobre superfície do metal pela aplicação de um potencial específico. A Figura 57 exhibe os gráficos de eficiência de proteção ( $\eta$ ) e variação da perda de massa ( $\Delta m$ ) em função da concentração de pulegona, após um tempo de imersão igual a sete dias, em meio aquoso e em meio etanólico, à temperatura ambiente.

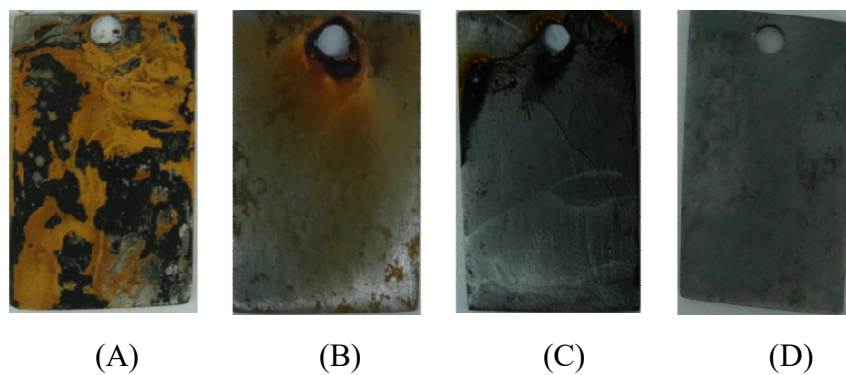


**Figura 57:** Eficiência de proteção  $\eta\%$  (●) e variação da perda de massa (○) da pulegona em relação à corrosão do aço carbono após sete dias de imersão em meio aquoso (A) e em meio etanólico (B) à temperatura ambiente.

Nota-se que à medida que aumenta a concentração da pulegona, a variação da perda de massa reduz e, conseqüentemente, a eficiência de proteção aumenta. Em meio aquoso, foi necessária a adição de 20,0 mmol L<sup>-1</sup> para uma inibição completa. Já para o meio etanólico, com a adição de apenas 10,0 mmol L<sup>-1</sup>, a eficiência de proteção atingiu 100%. Isso acontece devido ao fato do meio etanólico ser menos agressivo que o meio aquoso.

Por fim, foram registradas as fotografias dos corpos de prova utilizados nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e perda de massa, ambos realizados após sete dias de imersão em meio aquoso. A comprovação visual é importante para complementar os resultados já obtidos por métodos eletroquímicos e por medidas de perda de massa. A Figura 58 compara os corpos de prova imersos na ausência e na presença de três concentrações de pulegona. Diante das imagens, fica claro que a pulegona atua inibindo os processos corrosivos do aço carbono. A diminuição progressiva da formação de ferrugem com o aumento da concentração do inibidor é comprovada pelas fotos da Figura 58.





**Figura 58:** Fotografias dos corpos de prova, registradas após sete dias de imersão em meio aquoso, na ausência de inibidor (A) e na presença de pulegona 5,0 mM (B), 10,0 mM (C) e 20,0 mM (D).

Todos os compostos testados apresentaram eficiência de proteção ( $\eta$ ) superior a 75%, tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico, para uma concentração igual a 10,0 mmol L<sup>-1</sup>, através da técnica de perda de massa. A avaliação por essa técnica é bastante importante, visto que ela se aproxima mais do real, por não ter a interferência do eletrólito suporte.

## 6. CONCLUSÕES

Diferentes técnicas eletroquímicas foram empregadas com o intuito de confirmar a habilidade do acetato de linalila, do mentol, do limoneno e da pulegona adsorverem na superfície do aço carbono em soluções aquosas contendo  $\text{KNO}_3$  e soluções etanólicas contendo cloreto de tetraetilamônio. Medidas potenciométricas confirmaram que o potencial de circuito aberto desloca para valores mais positivos na presença dos inibidores. A varredura potenciodinâmica mostrou que tanto os processos anódicos quanto os catódicos foram afetados pela presença dos compostos orgânicos. Os valores de corrente associados com os processos anódicos diminuíram significativamente quando os compostos foram adicionados nas soluções. A interação entre os inibidores e a superfície do metal foi considerada dependente do potencial do eletrodo. Nessas condições, os valores de densidades de corrente coletados em 0,0 V (Ag/AgCl) diminuíram 76,0% na presença de 20,0 mmol  $\text{L}^{-1}$  de acetato de linalila em meio aquoso e etanólico. Para o mentol, a diminuição foi de 60,1% na presença de 10,0 mmol  $\text{L}^{-1}$  em meio aquoso e de 89,3% em meio etanólico. Quando o inibidor testado foi o limoneno, a redução das densidades de corrente foi de 68,3% em meio aquoso e 84,4% em meio etanólico para uma concentração de 10,0 mmol  $\text{L}^{-1}$ . Já na presença de pulegona 20,0 mmol  $\text{L}^{-1}$ , a diminuição foi de 52,3% e 89,4% em meio aquoso e etanólico, respectivamente. A área da superfície recoberta pelo inibidor foi dependente da concentração do composto orgânico presente no meio. Através da isoterma de adsorção de Langmuir calculou-se a energia livre de adsorção de Gibbs do acetato de linalila ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -25,98$  kJ  $\text{mol}^{-1}$  para o meio aquoso e  $-26,71$  kJ  $\text{mol}^{-1}$  para soluções etanólicas), do mentol ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -26,68$  kJ  $\text{mol}^{-1}$  em meio aquoso e  $-24,18$  kJ  $\text{mol}^{-1}$  em meio etanólico), do limoneno ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -24,15$  kJ  $\text{mol}^{-1}$  para o meio aquoso e  $-26,00$  kJ  $\text{mol}^{-1}$  para soluções etanólicas) e da pulegona ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -25,65$  kJ  $\text{mol}^{-1}$  em meio aquoso e  $-24,55$  kJ  $\text{mol}^{-1}$  em meio etanólico). Os experimentos de cronoamperometria confirmaram a capacidade dos compostos em diminuir os processos de eletrooxidação do aço carbono sob polarização anódica. As curvas de polarização mostraram que as densidades de corrente de corrosão,  $j_{\text{corr}}$ , diminuíram na presença dos inibidores. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram um aumento nos valores de resistência de polarização e uma diminuição nos valores associados à capacitância total do sistema para todos os inibidores. As medidas de perda de massa comprovaram, mais uma vez, a habilidade desses

compostos naturais em inibir os processos corrosivos do aço carbono tanto em meio aquoso quanto meio etanólico. Por fim, a comprovação visual a partir dos registros fotográficos dos corpos de prova, nos quais foi possível verificar a diminuição da formação de ferrugem na presença dos inibidores, não deixa qualquer dúvida quanto à atuação desses compostos como inibidores de corrosão para o aço carbono.

A viabilidade econômica da utilização desses compostos também foi avaliada. Para a inibição provocada por uma concentração de  $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , cujos resultados foram bastante satisfatórios, o custo por litro de acetato de linalila foi de U\$\$ 0,41, para o mentol foi de U\$\$ 0,87, para o limoneno foi de U\$\$ 0,34 e para a pulegona o custo foi igual a U\$\$ 2,63.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Spinelli, A.; Gonçalves, R.S.; *Corros. Sci.* **1990**, *30*, 1235.
- [2] Gonçalves, R. S.; Olivera, W. X.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, *3*, 92.
- [3] Vendrame, Z. B.; Gonçalves, R. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 441.
- [4] Mello, L. D.; Gonçalves, R. S.; *Corros. Sci.* **2001**, *43*, 457.
- [5] Lucho, A. M.; Gonçalves, R. S.; Azambuja, D. S.; *Corros. Sci.* **2002**, *44*, 467.
- [6] Satapathy, A. K.; Gunasekaran, G.; Sahoo, S. C.; Kumar, A.; Rodrigues, P. V.; *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2848.
- [7] Abiola, O. K.; Otaigbe, J. O. E.; Kio, O. J.; *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1879.
- [8] Gunasekaran, G.; Chauhan, L.R.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4387.
- [9] Cosman, N. P.; Fatih, K.; Roscoe, S. G.; *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *574*, 261.
- [10] Liu, X.; Chen, S.; Ma, H.; Liu, G.; Shen, L.; *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 814.
- [11] Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Majidi, L.; *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 2840.
- [12] Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Majidi, L.; Haloui, B.; *Port. Electrochim. Acta* **2010**, *28*, 165.
- [13] Faska, Z.; Majidi, L., Fihi, R., Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; *Pigm. Res. Techn.* **2007**, *36*, 293.
- [14] Grosser, F. N.; Gonçalves, R. S.; *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 2934.
- [15] Trindade, L. G.; Gonçalves, R. S.; *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1578.
- [16] Ramos, R. O.; Battistin, A.; Gonçalves, R. S.; *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 747.
- [17] Chauhan, L. R.; Gunasekaran, G.; *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 1143.
- [18] Abiola, O. K.; Oforika, N. C.; Ebenso, E. E.; Nwinuka, N. M.; *Anti-Corros. Methods Mater.* **2007**, *54*, 219.
- [19] El-Etre, A.Y.; *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 2485.

- [20] El-Etre, A. Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *314*, 578.
- [21] Abdel-Gaber, A. M.; Abd-El-Nabey, B. A.; Sidahmed, I. M.; El-Zayaday, A. M.; Saadawy, M.; *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 2765.
- [22] Oguzie, E. E.; *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 1527.
- [23] El-Etre, A. Y.; *Corros. Sci.* **2001**, *43*, 1031.
- [24] El-Etre, A. Y.; Abdallah, M.; *Corros. Sci.* **2000**, *42*, 731.
- [25] Bard, A. J.; Stratmann, M.; Frankel, G. S.; *Encyclopedia of electrochemistry - Corrosion and oxide films*, Vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [26] Burdock, G. A.; *Fenaroli's Handbook of Flavour Ingredients*, 3<sup>rd</sup> ed., CRC: Boca Raton, **1995**.
- [27] Gentil, V.; *Corrosão*, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, **2003**.
- [28] Heusler, K. E.; *Corros. Sci.* **1990**, *31*, 753.
- [29] Bockris, J. O' M.; Khan, S. U. M.; *Surface Electrochemistry - A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York, **1993**.
- [30] Galvele, J. R.; *Corrosion de Metales*, Comision Nacional de Energia Atomica, Buenos Aires, **1970**.
- [31] Thompson, N. G.; Yunovich, M.; Dunmire, D.; *Corrosion Reviews* **2007**, *25*, 247.
- [32] Portella, K. F.; Garcia, C. M.; Vergés, G. R.; Joukoski, A.; Freire, K. R. R.; Corrêa, A. C.; *Quim. Nova* **2006**, *4*, 724.
- [33] Koch, G. H.; Brongers, M. P. H.; Thompson, N. G.; Virmani, Y. P.; Payer, J. H.; *Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States*, Houston, **2002**.
- [34] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, *Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química*. ABNT NBR NM 87, São Paulo, **2000**.
- [35] Mello, A. G. B.; *Influência da deformação plástica na corrosão de aço carbono, aço inoxidável e cobre em sistemas de resfriamento*, Dissertação de Mestrado, UFRJ, **2008**.
- [36] Silva, M. V. F.; Pereira, M. C.; Codaro, E. N.; Acciari, H. A.; *Quim. Nova* **2015**, *38*, 293.

- [37] El-Etre, A. Y.; *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *108*, 278.
- [38] Oguzie, E. E.; *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *99*, 441.
- [39] Fontana, M. G.; Greene, N. D.; *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Book Company, New York, **1967**.
- [40] Heusler, K. E.; *J. Electrochem. Soc.* **1965**, *112*, 124.
- [41] Bockris, J. O' M.; Drazic, D.; Despic, R. A.; *Electrochim. Acta* **1961**, *4*, 325.
- [42] Bockris, J. O' M.; Drazic, D.; *Electrochim. Acta* **1962**, *7*, 293.
- [43] Ambrozin, A. R. P.; Kuri, S. E.; Monteiro, M. R.; *Quim. Nova* **2009**, *7*, 1910.
- [44] Trindade, L. G.; *Comportamento eletroquímico do aço-carbono ABNT 1006 em meio etanólico na presença de cafeína*, Dissertação de Mestrado, UFRGS, **2008**.
- [45] Wolyneć, S.; *Anais do 10º Seminário Nacional de Corrosão*, Rio de Janeiro, Brasil, **1983**.
- [46] Kohlhepp, G.; *Estudos Avançados* **2010**, *68*, 223.
- [47] Hansen, A. C.; Zhang, Q.; Lyne, P. W. L.; *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 277.
- [48] Jahnke, H.; Schoenborn, M.; *Werkst. Korros.* **1985**, *36*, 561.
- [49] Lou, X.; Singh, P. M.; *Corros Sci* **2010**, *52*, 2303.
- [50] Samusawa, I.; Shiotani, K.; *Corros Sci.* **2015**, *90*, 266.
- [51] Sridhar, N.; Price, K.; Buckingham, J.; Dante, J.; *Corrosion* **2006**, *62*, 687.
- [52] Athayde, M. G.; Mattos, O. R.; Sathler, L.; *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 909.
- [53] Ramgopal, T.; Amancherla, S.; *Corrosion* **2005**, *61*, 1136.
- [54] Kriaa, A.; Hamdi, N.; Jbali, K.; Tzinmann, M.; *Corros. Sci* **2009**, *51*, 668.
- [55] Raja, P. B.; Sethuraman, M. G.; *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 113.
- [56] Mainier, F. B.; da Silva, R. R. C. M.; *Engevista* **2004**, *6*, 106.
- [57] Ramarchandran, S.; Tsai, B. L.; Blanco, M.; Chen, H.; Tang, Y.; Goddard, W. A.; *Langmuir* **1996**, *12*, 6419.

- [58] Tebbji, K.; Aouniti, A.; Benkaddour, M.; Oudda, H.; Bouabdallah, I.; Hammouti, B.; Ramdani, A.; *Prog. Org. Coat.* **2005**, *54*, 170.
- [59] Popova, A.; Raicheva, S.; Sokolova, E.; Christov, M.; *Langmuir* **1996**, *12*, 2083.
- [60] Gayathri, V. S.; Yamuna, K.; Prakash, D. G.; Kameshwari, R.; Supraja, R.; Munusamy, R.; Venkatesan, T.; *Solid State Phenom.* **2012**, *185*, 109.
- [61] Gunavathy, N.; Murugavel, S. C.; *E-Journal of Chemistry* **2012**, *9*, 487.
- [62] Shyamala, M.; Arulanantham, A.; *Nat. Environm. Pollut. Technol.* **2009**, *8*, 465.
- [63] Al-Turkustani, A. M.; *Modern Appl. Sci.* **2010**, *4*, 10.
- [64] Rocha, J. C.; Gomes, J. A. C. P.; D'Elia, E.; *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 2341.
- [65] Torres, V. V.; Amado, R. S.; de Sá, C. F.; Fernández, T. L.; Riehl, C. A. S.; Torres, A. G.; D'Elia, E.; *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 2385.
- [66] Pereira, S. S. A. A.; Pêgas, M. M.; Fernández, T. L.; Magalhães, M.; Schontag, T. G.; Lago, D. C.; Senna, L. F.; D'Elia, E.; *Corros. Sci.* **2012**, *65*, 360.
- [67] Okafor, P. C.; Ikpi, M. E.; Uwah, I. E.; Ebenso, E. E.; Ekpe, U. J.; Umoren, S. A.; *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 2310.
- [68] El-Etre, A. Y.; Abdallah, M.; El-Tantawy, Z. E.; *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 385.
- [69] Gonçalves, R. S.; Fallavena, T.; Antonow, M.; *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 566.
- [70] Souza, F. S.; Giacomelli, C.; Gonçalves, R. S.; Spinelli, A.; *Mater. Sci. & Engineering.C.* **2012**, *32*, 2436.
- [71] Souza, F. S.; Gonçalves, R. S.; Spinelli, A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014** *25*, 81.
- [72] Yaro, A. S.; Khadom, A. A.; Wael, R. K.; *Alexandria Engineering Journal* **2013**, *52*, 129.
- [73] Mourya, P.; Banerjee, S.; Singh, M. M.; *Corros Sci* **2014**, *85*, 352.
- [74] Odewunmi, N. A.; Umoren, S. A.; Gasem, Z.M.; *J. Environ.Chem. Eng.* **2015**, *3*, 286.
- [75] Kamal, C.; Sethuraman, M.G.; *Arabian J. Chem.* **2012**, *5*, 155.
- [76] Singh, M. R.; Gupta, P.; Gupta, K.; *Arabian J. Chem.* **2015**,  
doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.01.002

- [77] Brugnera, A.; Cardoso, D.; Boueri, M. A.; Maluf, W. R.; *Cultivo e propriedades medicinais da hortelã*, Lavras: UFLA., Boletim Técnico de Hortaliças n.34 **1999**.
- [78] Mimica-Dukic, N.; Bozin, B.; Sokovic, M.; Mihajlovic, B.; Matavulj, M.; *Plant Med.* **2003**, *69*, 413.
- [79] Mimica-Dukic, N.; Bugarin, D.; Grbovic, S.; Mitic-Culafic, D.; Vukovic-Gacic, B.; Orcic, D.; Jovin, E.; Couladis, M.; *Molecules* **2010**, *4*, 2759.
- [80] Gulluce, M.; Sahin, F.; Sokmen, M.; Ozer, H.; Daferera, D.; Sokmen, A.; Polissiou, M.; Adiguzel, A.; Ozkan, H.; *Food Chemistry* **2007**, *103*, 1449.
- [81] Deschamps, C.; Monteiro R.; Machado, M. P.; Scheer, A. P.; Cocco, L.; Yamamoto, C.; *Hortic. Bras.* **2013**, *31*, 178.
- [82] Gonçalves, R. S.; Battistin, A.; Pauletti, G.; Rota, L.; Serafini, L. A.; *Rev. Bras. Pl. Med.* **2009**, *11*, 372.
- [83] Kharchouf, S.; Majidi, L.; Bouklah, M.; Hammouti, B.; Bouyanzer, A.; Aounti, A.; *Arabian J. Chem.* **2011**, doi:10.1016/j.arabjc.2010.12.002.
- [84] Grosser, F. N.; Barros, T. I. T.; Gonçalves, R. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 290.
- [85] Peana, A. T.; D'Aquila, P. S.; Panin, F.; Serra, G.; Pippia, P.; Moretti, M. D. L.; *Phytomedicine* **2002**, *9*, 721.
- [86] Kamatou, G. P. P.; Vermaak, I.; Viljoen, A. M.; Lawrence, B. M.; *Phytochemistry* **2013**, *96*, 15.
- [87] Premkumar, P.; Kannan, K.; Natesan, M.; *Bull. Mater. Sci.* **2010**, *33*, 307.
- [88] Maróstica Jr., M. R.; Pastore, G. M.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 382.
- [89] Gelb, M. H.; Tamanoi, F.; Yokoyama, K.; Ghomashchi, F.; Esson, K.; Gould, M. N.; *Cancer Lett.* **1995**, *91*, 169.
- [90] Kaji, I.; Tatsuta, M.; Iishi, H.; Baba, M.; Inoue, A.; Kasugai, H.; *Int. J. Cancer* **2001**, *93*, 441.
- [91] Souza, M. C.; Siani, A. C.; Ramos, M. F. S.; Menezes-De-Lima, O.; Henriques, M. G. M. O.; *Pharmazie* **2003**, *58*, 582.



- [92] Chaieb, E.; Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Berrabah, M.; *Acta Phys. Chim. Sin* **2009**, *25*, 1254.
- [93] Manssouri, M.; Ouadi, Y. El.; Znini, M.; Costa, J.; Bouyanzer, A.; Desjobert, J-M.; Majidi, L.; *Mater. Environ. Sci.* **2015**, *6*, 631.
- [94] Jia, Y. X.; Lin, X.; Wu, B.; Zhoo, X. Z.; Tum, Y. Q.; *Tetrahed.* **2002**, *58*, 1697.
- [95] Majidi, L.; Faska, Z.; Znini, M.; Kharchouf, S.; Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; *J. Mater. Environ. Sci.* **2010**, *1*, 219.
- [96] Faska, Z.; Bellioua, A.; Bouklah, M.; Majidi, L.; Fih, R.; Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 1417.
- [97] Masel, R. I.; *Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, **1996**.
- [98] Kandemirli, F.; Sagdinc, S.; *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 2118.
- [99] Atkins, P.; Paula, J.; *Atkins físico-química*, 8ed. LTC, Rio de Janeiro, **2008**.
- [100] Castellan, G.; *Fundamentos de físico-química*, JC, Rio de Janeiro, **1995**.
- [101] Rossi, C. G. F. T.; *Inibição à corrosão do aço AISI 1020, em meios ácidos e salinos, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionadas*, Tese de Doutorado, UFRN, **2007**.
- [102] Kalavathy, M. H.; Karthikeyan, T.; Rajgopal, S.; Miranda, L. R.; *Journal of Colloid and Interface Sci.* **2005**, *292*, 354.
- [103] Aoki, I. V.; Guedes, I. C.; Maranhão, S. L. A.; *Journal of Applied Electrochemistry* **2002**, *32*, 915.
- [104] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1980**.
- [105] Wolyne, S.; *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Edusp, São Paulo, **2003**.
- [106] Popova, A.; Christov, M.; Vasilev, A.; *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 3290.
- [107] Mihit, M.; El Issami, S.; Bouklah, M.; Bazzi, L.; Hammouti, B.; AitAddi, E.; Salghi, R.; Kertit, S.; *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 2389.
- [108] Kosec, T.; Milosev, I.; Pihlar, B.; *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 8863.

[109] Machnikova, E.; Whitmire, K.H.; Hackerman, N.; *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6024.

[110] Yazdzad, A. R.; Shahrabi, T.; Hosseini, M. G.; *Mater.Chem. Phys.* **2008**, *109*, 199.

[111] VakiliAzghandi, M.; Davoodi, A.; Farzi, G. A.; Kosari, A.; *Corros. Sci.* **2012**, *64*, 44.